

Universidad de Sevilla

Dpto. de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola.

X
325

Estudio del proceso de rubefacción sobre materiales ácidos.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA
SECRETARIA GENERAL

Queda registrada esta Tesis Doctoral
al folio 176 número 63 del libro
correspondiente. 17 SET. 1990
Sevilla, _____

El Jefe del Negociado de Tesis

Aleira Raffille



Sevilla, 6 de Septiembre de 1990

José Pascual Cosp

DR. LUIS CLEMENTE SALAS, Investigador Científico del C.S.I.C., presta su autorización para que la Tesis Doctoral realizada bajo su dirección por el Licenciado en Químicas D. José Pascual Cosp, titulada:

"ESTUDIO DEL PROCESO DE RUBEFACCION SOBRE MATERIALES ACIDOS"

y dentro del Programa de Doctorado del Departamento de Cristalografía, Mineralogía y Química Agrícola de la Facultad de Químicas, sea presentada para su tramitación correspondiente, dentro de la normativa en vigor.

Sevilla a 5 de Septiembre 1990

A handwritten signature in black ink, enclosed within a hand-drawn rectangular box. The signature is cursive and appears to read 'Luis Clemente Salas'.

Fdo. Dr. Luis Clemente Salas

EXCMO. SR. PRESIDENTE DE LA COMISION DE DOCTORADO DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA.

LUIS CORRAL MORA, PROFESOR TITULAR DE QUIMICA AGRICOLA DE LA FACULTAD DE QUIMICAS DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA.

Como tutor de la tesis presentada por D. JOSE PASCUAL COSP, con el título: "ESTUDIO DEL PROCESO DE RUBEFACCION SOBRE MATERIALES ACIDOS".

INFORMA: Que dicho trabajo reúne los requisitos académicos y científicos para proceder a su defensa.

Lo que comunico a V.E. para su conocimiento y efectos en Sevilla a seis de Septiembre de mil novecientos noventa.

Fdo. Luis Corral Mora

EXCMO. SR. PRESIDENTE DE LA COMISION DE DOCTORADO DE LA UNIVERSIDAD DE SEVILLA.

AGRADECIMIENTOS

Son varias las personas a las que debo manifestar agradecimiento:

Al Prof. Dr. D. Guillermo Paneque Guerrero por la amabilidad a la hora de resolver cuantas cuestiones se le han planteado.

Al Dr. D. Luis Clemente Salas por la dirección del presente trabajo y su dedicación en especial en días y horas intempestivas.

Al Prof. Dr. D. Luis Corral Mora por sus acertados consejos.

Al Prof. Dr. D. Emilio Galán Huertos por su deferencia y orientación.

Al Prof. Dr. D. Luis Parras Guijosa por su constancia en animarme a terminar este trabajo.

A la Dra. D^a. Celia Maqueda Porras por ayudarme en las medidas de absorción atómica.

Al Ldo. D. Luis Ventura García Fernández por su amplia e infatigable colaboración en varios temas y en especial en el análisis de datos.

A la Lda. D^a. Adela Moreno López por su ayuda en la transcripción de datos y representaciones gráficas.

A D. Angel Sierra Rodríguez sin cuya inestimable colaboración este trabajo no habría podido realizarse.

A mi madre, a mi esposa e hijos que me han alentado en todo momento y cuya paciencia sin límites me ha permitido llevar a cabo este trabajo. A ellos les dedico esta Tesis.

INDICE

I.- INTRODUCCION	5
1.1 Formación y evolución del suelo	6
1.1.1 Alteración de la roca madre	6
1.1.2 Aumento del contenido en materia orgánica	12
1.1.3 Movilización de elementos solubles y coloides	15
1.2 Factores ecológicos	19
1.2.1 Influencia del material original ...	19
1.2.2 La acción del relieve	21
1.2.3 El tiempo como factor determinante del grado de evolución	23
1.2.4 La acción del clima	25
1.2.5 Influencia de la vegetación	27
1.2.6 La acción del hombre	36
1.3 Procesos genéticos	37
1.3.1 Hidromorfía	38
1.3.2 Tirsificación	39
1.3.3 Calcificación	39
1.3.4 Rubefacción	40
1.4 Propiedades	48
1.5 Clasificación del suelo	69
1.6 Zonas de estudio	73
1.6.1 Vegetación	75
1.6.2 El clima	77
1.6.3 Suelos de la zonas de estudio	81
II.- METODOS EXPERIMENTALES	101
2.1 Métodos de campo	101
2.1.1 Elección de las catenas	101
2.1.2 Descripción morfológica	101
2.2 Métodos preparatorios	102
2.2.1 Preparación de muestras	102
2.2.2 Eliminación de materia orgánica ...	102
2.3 Determinaciones generales	103
2.3.1 Análisis granulométrico	103
2.3.2 Acidez	104
2.3.3 Materia orgánica	104
2.3.4 Nitrógeno	104
2.3.5 Cambio iónico, capacidad de intercambio catiónico	105

2.4	Métodos de separación	106
2.4.1	Extracción de la fracción arcilla ..	106
2.4.2	Separación de compuestos ferro- magnéticos del suelo	106
2.5	Métodos de extracción	107
2.5.1	Amorfos	107
2.5.2	Hierro, aluminio y manganeso libres.	108
2.5.3	Fe _{c1} , Al _{c1} y Mg _{c1}	109
2.5.4	Determinación del Fe _k y Al _k	109
2.6	Determinaciones analíticas	110
2.6.1	Análisis químico	110
2.7	Métodos de difracción, reflexión y absorción fotónica y electrónica ...	111
2.7.1	Estudio por difracción de rayos X ..	111
2.7.1.1	Diagramas de polvo	111
2.7.1.2	Agregados orientados	112
2.7.1.3	Difractogramas sobre micromuestras	113
2.7.2	Espectros de infrarojos	114
2.7.3	Fotografías de réplicas de superficie de análisis por microsonda electrónica	115
2.8	Métodos térmicos	115
2.8.1	Tratamientos térmicos	115
2.8.2	Análisis térmico diferencial	115
2.9	Susceptibilidad magnética	116
2.10	Análisis de datos	117
III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION ..		119
3.1	Catena de la Quiruela	119
3.1.1	Determinaciones químicas generales: materia orgánica, pH, carbonatos, ca- pacidad de cambio y cationes de cambio.	119
3.1.2	Análisis granulométrico	123
3.1.3	Análisis químico total de los suelos.	123
3.1.4	Contenido y distribución de Fe, Al y Mg en los perfiles	129
3.1.5	Determinaciones fisico-químicas ...	136
3.1.6	Discusión de la catena	166
3.2	Catena Lagos del Serrano	171
3.2.1	Determinaciones químicas generales: materia orgánica, pH, carbonatos, ca- pacidad de cambio y cationes de cambio.	172
3.2.2	Análisis granulométrico	176
3.2.3	Análisis químico total de los suelos.	178
3.2.4	Contenido y distribución de Fe, Al y Mg en los perfiles	184
3.2.5	Determinaciones fisico-químicas ...	194
3.2.6	Discusión de la catena	237
3.3	Susceptibilidad magnética	244

3.4 Relaciones entre las formas de hierro.	256
3.4.1 Catena de la Quiruela	257
3.4.2 Catena de Serrano	265
3.5 Análisis estadístico de datos	274
3.5.1 Introducción	274
3.5.2 Estadística univariante	276
3.5.3 Estadística bivariante	278
3.5.4 Análisis multivariante	284
IV.- CONCLUSIONES	292
BIBLIOGRAFIA	BIB. 1 BIB.23

APENDICES

- Fotografías de los perfiles.
- Diagramas triangulares de texturas.
- Diagramas de estudios climáticos.
- Diagramas de formas de hierro.
- Diagramas de difracción de rayos X.
- Diagramas de análisis térmico diferencial.
- Diagramas de infrarojos.
- Fotografías al scanning.
- Espectros de microsonda electrónica.
- Gráficos de rectas de regresión.
- Tablas.

La planificación del aprovechamiento de los recursos naturales de una zona pasa por el conocimiento detallado del ecosistema, de su tendencia evolutiva y del impacto que sobre el mismo puede ejercer la tecnología actual.

La previsión en orden al mejoramiento del recurso natural suelo, conjugando la tendencia evolutiva del ecosistema y la aplicación de medios tecnológicos para su explotación y mantenimiento, sólo es posible cuando se conoce con detalle su formación y los factores que condicionan su evolución.

El suelo es un elemento dinámico que, con el condicionante inicial del material original de que procede, se desarrolla y experimenta cambios acordes con los factores que inciden sobre él: vegetación, clima, geomorfología y acción antrópica principalmente.

El material original aporta los elementos que se ponen en juego y condiciona las reacciones que tendrán lugar en el proceso de edafogénesis. La alteración de dicho material supone dos procesos en cierta forma independientes: la degradación física y mecánica y la alteración química que transforma los minerales

primarios de la roca en los secundarios del suelo. Ambos procesos vienen determinados por el régimen climático de la zona.

El suelo incipiente se manifiesta en forma de una capa de características distintas a las de la roca madre que, bajo la influencia de la vegetación, el régimen climático y la situación topográfica, evoluciona hacia estadios de mayor madurez, diferenciándose horizontes de color, textura y estructura diferentes.

El conocimiento aislado y puntual de un suelo a menudo supone una información incompleta cuando no estéril. Es, por tanto, del mayor interés conocer el área que presenta características edáficas similares, dónde puede aplicarse un mismo tratamiento. Es decir, cualquier informe acerca de los suelos de una región determinada tiene que delimitar las áreas definidas por los distintos tipos de suelos.

Entre los procesos edafogenéticos que tienen lugar bajo las condiciones climáticas de Andalucía occidental, uno de los más característicos es el de rubefacción, ampliamente extendido sobre materiales calizos siempre que la superposición de otros procesos secundarios (hidromorfía, vertisolización, etc.,) no desvíen la evolución normal. La rubefacción (liberación del hierro por alteración de los materiales que lo contienen,

precipitación, envejecimiento y cristalización) es un proceso típico de la climatología mediterránea. El fenómeno de la rubefacción está muy extendido sobre materiales calizos, pudiéndose afirmar que siempre que se cumplan los requerimientos de drenaje aparecerán suelos rojos.

Sobre materiales ácidos el proceso es mucho más selectivo, de tal forma que, la aparición de suelos rojos sobre estos materiales es esporádica.

La frecuencia de formación de suelos rojos, sobre materiales ácidos, es baja, debido a que, por encima de los factores climáticos y geomorfológicos, actúan otros tales como: composición, granulometría, acidez, etc. Pudiéndose afirmar que la rubefacción es un proceso zonal sobre materiales calizos mientras que sobre materiales ácidos es un proceso intrazonal.

Un número importante de autores han estudiado la rubefacción sobre materiales calizos. Sobre materiales ácidos, los estudios (menos frecuentes) se han encaminado a una caracterización, clasificación o a establecer algunas propiedades del individuo suelo.

Dentro de la Sierra Norte de Sevilla, encontramos una amplia variedad de materiales ácidos, siendo las pizarras los predominantes.

La gran distribución de este material en la Sierra y la inexistencia de estudios de rubefacción a partir de él, desde una perspectiva de proceso químico, unido a la contribución que puede aportar al conocimiento de la dinámica de los suelos de la zona, han sido los motivos que han decidido a abordar el presente estudio.

La temática se aborda a partir de la caracterización de los distintos estadios evolutivos. Para ello se tomaron tres catenas de suelos, de tal forma que, cada catena, abarcará los ordenes: entisol, inceptisol y alfisol. El estudio de los suelos correspondientes a cada estadio evolutivo se completa con un muestreo del material original que abarca sus diferentes grados de alteración.

1. INTRODUCCION.

El suelo es un ente complejo y dinámico. Complejo porque está constituido por toda una serie de cuerpos naturales de composición variable. Dinámico porque sus características no son inamovibles, si no que es susceptible de evolucionar. Desde otro punto de vista, el suelo es el resultado de la actuación de diversos factores ecológicos (clima, vegetación, topografía, etc.) sobre el sustrato geológico (material original). En este sentido puede afirmarse que el suelo es consecuencia de la interacción prolongada entre la biosfera y la litosfera a través de procesos definidos como autoorganizadores de una interfase (Margalef, 1974).

Desde el punto de vista termodinámico el suelo constituye un ecosistema en el que intervienen numerosos ciclos que presentan, en su mayor parte, componentes biológicos (Hartge, 1983). Dichos ciclos no son cerrados, existiendo una pérdida general de energía en forma de calor, agua o nutrientes al medio. En consecuencia no debe considerarse el suelo como un sistema aislado si no como un conjunto de sistemas diferentes que, a su vez, constituyen la biosfera.

1.1. Formación y evolución del suelo.

Tanto la formación como evolución del suelo están gobernados por tres procesos generales. Alteración del material original, aumento del contenido en materia orgánica y movilización de elementos solubles y coloidales (Duchaufour, 1.975).

1.1.1 Alteración de la roca madre.

La fracción mineral del suelo procede de la transformación de su material parental mediante dos vías: desagregación física y alteración química, predominando, una u otra, en función del régimen climático. La primera no produce modificación en la mineralogía del material original, mientras que la segunda da lugar a la formación de compuestos secundarios (silicatos laminares, óxidos y oxihidróxidos principalmente) que constituyen el complejo de alteración.

La desagregación física tiene lugar como consecuencia de los cambios de temperatura y de la actuación de agentes erosivos por lo que reviste especial importancia en los climas gélidos y/o

desérticos.

La alteración química se produce en presencia de agua que sirve de vehículo a los distintos agentes activos (oxígeno, ácidos orgánicos, anhídrido carbónico, etc.). De esta forma, la alteración química de la roca madre se produce, en términos generales, como consecuencia de dos procesos principales: hidrólisis y complexólisis.

La hidrólisis es el mecanismo fundamental de alteración de los minerales primarios. El clima actúa como condicionante a través de sus dos parámetros principales (agua y temperatura), siendo el agua el factor limitante y la temperatura el determinante de la velocidad del proceso.

La hidrólisis puede seguir diferentes caminos, según el material sobre el que actúe o el medio en que se encuentre dicho material. Pueden disolverse constituyentes solubles de rocas, producir una hidratación que origina tensiones, con la posterior descomposición de redes de bajo o nulo grado de hidratación (óxidos de hierro, por ejemplo), provocándose posteriormente la oxidación del hierro liberado de minerales primarios cuya red se desorganiza; en medios mal aireados e hidromorfos, su reducción y la consiguiente solubilización.

Atendiendo al régimen climático en el que está ubicado el sistema, la hidrólisis puede afectar a la totalidad de los minerales (climas tropicales) o bien definirse como alteración bioquímica, progresiva, moderada y, a menudo, incompleta (climas templados) conservándose, en mayor o menor proporción, las estructuras cristalinas iniciales, siendo siempre muy importante el residuo insoluble (Souchier, 1.971).

En climas templados y en medios no ácidos, ricos en bases, se produce la hidrólisis neutra, consistente fundamentalmente en la eliminación progresiva de iones K^+ interlaminares por intercambios con los iones Ca^{++} y Mg^{++} presentes. Al mismo tiempo, se produce una oxidación parcial de los iones Fe^{++} de las capas octaédricas, originando una degradación muy limitada de los estratos (simple microdivisión) de las partículas de mica (Nguyen Kha, 1.973).

En suelos ácidos, con humus activo, se produce la hidrólisis ácida o acidólisis (Bruckert, 1.970; Razzaghe, 1.974; Bonne, 1.981). La acidólisis es la consecuencia de una degradación rápida de la materia orgánica, de forma que, los elementos complejantes, tales como los ácidos cítrico y oxálico y los polímeros fenólicos se insolubilizan y degradan (Bruckert, 1.970) llegando al horizonte B solo ácidos orgánicos e

inorgánicos con poco o ningún poder complejante.

En estas condiciones los minerales micáceos eliminan totalmente el K^+ interlaminar y se produce una separación de las capas transformándose las ilitas en vermiculitas abiertas. El aluminio tetracoordinado puede eliminarse poco a poco de la capa tetraédrica, perdiéndose, por drenaje, junto con una parte del procedente de la alteración de feldespatos. Algunos de estos aluminios pueden situarse entre las láminas, en forma de islotes de iones aluminicos complejos $\langle Al(OH)_n \rangle$, en los que se encuentra hexacoordinado dando origen a vermiculitas aluminicas.

En medios confinados o semiconfinados el Al liberado en la alteración de los materiales no se elimina fácilmente, por lo que, puede producirse una agradación al colocarse en situación interlaminar. En efecto, los islotes aluminicos interlaminares pueden solapar y originar una capa continua de gibbsita. De esta forma, la arcilla adquiere una estructura de clorita secundaria (aluminica) a diferencia de las cloritas primarias (magnésicas) que existen en suelos poco evolucionados, poco ácidos y ricos en ferromagnesianos. En algunos casos estas cloritas secundarias pueden estar bien cristalizadas y ser estables (Gac, 1.968).

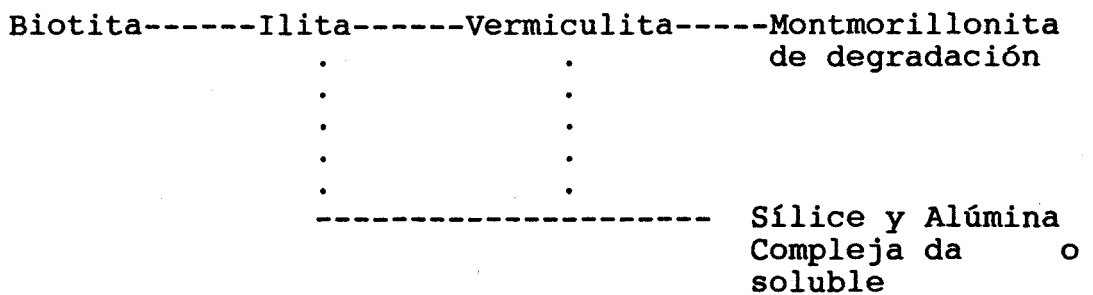
En la movilización del Fe y Al en el perfil tiene, a menudo, una influencia preponderante la complejación de estos iones por compuestos orgánicos (ácido cítrico, oxálico o compuestos fenólicos) que los extraen de los estratos cristalinos. En efecto, los agentes complejantes son capaces de extraer, no sólo aluminio y hierro interlaminares, si no también el aluminio tetracoordinado e, incluso, fracciones considerables de aluminio octaédrico. Como consecuencia, hay una desorganización de los estratos y sus constituyentes adquieren formas solubles o amorfas (Robert, 1.970; Razzaghe, 1.973).

El grado de extensión del proceso de complexólisis depende en gran medida del tipo de material, así, mientras, a pH 3, la destrucción de las ilitas y biotitas es prácticamente total (Robert y Vicente, 1.977), la degradación de la caolinita, para formar gibbsita, tiene lugar con mucha menor velocidad debido a su mayor estabilidad (Pedro y Berrier, 1.966; Lelong, 1.967; Eswaran y de Coninck, 1.971).

Algunas arcillas micáceas son especialmente resistentes a la degradación por complexólisis, ya que, aunque el aluminio tetraédrico se elimina con facilidad, él que ocupa los huecos octaédricos lo hace más difícilmente. La eliminación parcial de este aluminio

conduce a un descenso de carga negativa y a una pérdida de cristalinidad aumentando, consecuentemente, las propiedades de expansión.

Los procesos de degradación de las arcillas micáceas por complexólisis se pueden esquematizar como sigue (Duchaufour, 1.981):



Por otro lado, la resistencia a la alteración por hidrólisis que presentan las rocas cristalinas es muy variable.

El cuarzo, a pesar de ser un mineral resistente, en clima cálido y húmedo llega a corroerse; así, en algunos suelos ferralíticos, el cuarzo de tamaño fino puede disolverse casi por completo. Los feldespatos se alteran tanto más rápidamente cuanto más pobres son en sílice. Los feldespatos alcalinos, ortosa y microclina, se alteran muy lentamente (en general, de forma incompleta en clima templado), mientras que las plagioclasas, sobre todo las más ricas en calcio, se alteran más o menos rápidamente.

La biotita se altera con rapidez, dando a menudo vermiculita (Robert, 1.970), por pérdida de hierro y de iones K^+ interfoliares; por el contrario, la moscovita es muy resistente y se transforma en sericita por microdivisión.

Las diferentes ferromagnesianas sufren hidrólisis y oxidación simultáneas eliminándose el hierro al estado férrico. Las arcillas formadas son casi siempre magnésicas: cloritas primarias, serpentina y vermiculita trioctaédrica (Duchaufour, 1.981).

1.1.2. Aumento del contenido en materia orgánica.

La vegetación procede a la colonización del suelo en formación, originándose un horizonte orgánico que aumenta de tamaño hasta alcanzar un equilibrio en el que las pérdidas por mineralización se compensan por los aportes de restos vegetales. La hojarasca sufre una transformación, fundamentalmente de tipo biológico, que se define como el proceso de humificación. Este es el resultado de un conjunto de reacciones químicas, más o menos complejas, que dan lugar a la formación del humus, constituido por compuestos orgánicos coloidales de color oscuro que establecen enlaces, en ocasiones bastante estables, con los elementos minerales del suelo: arcillas e hidróxidos de hierro y de aluminio

(Duchaufour, 1.981).

La materia vegetal se divide mecánicamente y es atacada por las bacterias y hongos del suelo, pudiendo, además, ser enterrada por la acción animal. En estas condiciones, en medios de fuerte actividad biológica, es decir, aireados y poco ácidos se forma un humus de tipo MULL, en el que la hojarasca forma una delgada capa en otoño y desaparece casi por completo en verano. En medios poco activos, como en suelos muy ácidos, se forma un horizonte orgánico, constituido en su mayor parte de restos vegetales todavía estructurados, que caracterizan los humusforestales denominados MOR.

El proceso opuesto a la humificación es el de mineralización, cuya actuación supone la pérdida de materia orgánica por transformación en compuestos solubles (fosfatos, sulfatos, nitratos, etc) o gaseosos (CO_2 y NH_3) por la acción de microorganismos. No obstante, parte de estas sustancias pueden ser de nuevo incorporadas a la materia orgánica gracias a los procesos de biosíntesis de los organismos vivos.

En conjunto, resulta un estado de equilibrio, que se manifiesta morfológicamente en la incorporación más o menos completa de materia orgánica al suelo, y en una estructura que resulta de los enlaces de dicha materia

orgánica con los elementos minerales, arcillas y óxidos principalmente.

Con la degradación de los distintos componentes de la hojarasca se forman una serie de compuestos, tales como azúcares procedentes de la celulosis, aminoácidos resultantes de la proteolisis, y otros que sirven de alimento a la biomasa microbiana suministradora de determinados alifáticos integrados en los ácidos fúlvicos y los húmicos (Toutain, 1.974; Kassin et Al, 1982), componentes principales del humus.

Por otro lado, la descomposición de los taninos y lignina da origen a una serie de compuestos fenólicos que, por polimerización en presencia de óxidos de hierro, constituyen los núcleos pseudoesféricos de los ácidos húmicos.

Los cationes como Al^{+++} y Fe^{+++} forman con los compuestos húmicos, complejos o quelatos, cuya solubilidad y, por tanto, movilidad en el suelo, depende de su naturaleza. Los hidróxidos de hierro y aluminio adsorbidos en la superficie de las arcillas, constituyen un enlace entre estos y las moléculas húmicas insolubilizadas, actuando así como catión de enlace (Guckert, 1.973; Theng y Scharpenseel, 1.975; Huang et Al, 1.977; Jambu et Al, 1.981; Schnitzer, 1.981).

1.1.3 Movilización de elementos solubles y coloides.

El agua actuando, por un lado como disolvente y, por otro como vehículo, produce migraciones laterales y verticales de cationes solubles e, incluso, de sílice o de hidróxidos de metales pesados, determinando la formación de horizontes empobrecidos (eluviales) y otros enriquecidos o de acumulación (iluviales).

Todos estos procesos presentan una dirección definida por las condiciones de equilibrio y por la tendencia a reducir la energía libre, tanto en su aspecto mecánico como químico, estando al mismo tiempo influenciados por los factores ecológicos (Margalef, 1.974).

La movilización de sustancias en el suelo por el agua engloba tres procesos claramente diferenciables: la emigración de sales solubles (lixiviación), la emigración de complejos organo-metálicos (queluviación) y la emigración de partículas en suspensión (Lavado).

La emigración en estado de sales solubles afecta esencialmente, a los cationes alcalinos y alcalinotérreos: Na^+ , K^+ , Ca^{++} y Mg^{++} . El anión arrastrante puede ser tanto orgánico como inorgánico.

La emigración de los cationes alcalinos y alcalinotérreos del complejo de cambio, siendo sustituidos por iones H^+ o Al^{+++} , provoca la acidificación del suelo, puesta de manifiesto en la desaturación del complejo. La pérdida de cationes por lixiviación, en general, suele afectar a toda la masa del perfil. El ión H^+ está directamente relacionado con la presencia de materia orgánica ácida que presenta radicales carboxilos con una fuerte constante de disociación; por esta razón, estos iones H^+ son los responsables de la fuerte acidez ($pH < 4$). Cuando estos compuestos orgánicos son poco abundantes, o no existen, el ión Al^{+++} , liberado progresivamente por degradación de las arcillas, ocupa el lugar de los iones básicos; en este caso, la acidez es siempre mucho menor (Lefèvre-Drovet, 1966). A $5 < pH < 6$, la acidez toma la forma de iones aluminicos complejos, $Al(OH)^{++}$, menos fácilmente cambiables.

La sílice también emigra en estado soluble en forma de ácido monosilícico. Este tiene dos orígenes: uno geoquímico, de alteración de los silicatos o de disolución del cuarzo; y otro a partir de la sílice reciclada por la vegetación en el interior de la hojarasca (Bartoli, 1.981).

La sílice es muy poco soluble, precipitando con suma facilidad o pudiendo ser readsorbida por la alúmina

que, de esta forma, rige indirectamente su solubilidad. En suelos ácidos bien drenados la sílice y el Al^{+++} permanecen en forma soluble eliminándose por drenaje la mayor parte y, sólo una pequeña proporción de ambos, puede combinarse formando caolinita.

La queluviación tiene como consecuencia la emigración de Fe^{+++} y Al^{+++} en forma de complejos organo-metálicos. Como ya se ha apuntado con anterioridad, la solubilidad de estos complejos sólo es ocasional, estando fuertemente influenciada por las condiciones del medio tales como Eh, el pH, la composición iónica y concentración de las soluciones del suelo. Estos complejos suelen precipitar a corta distancia, generalmente, en el horizonte B.

El lavado afecta únicamente al arrastre de partículas dispersas que, generalmente, coinciden con las arcillas e hidróxidos de hierro y de aluminio en mayor proporción. El lavado vertical tiene como consecuencia la deposición de estas partículas en el horizonte B, ocupando huecos en la periferia de unidades estructurales. De esta forma, se producen recubrimientos de partículas orientadas, llamadas cutans o argilans, que son visibles en lámina delgada e, incluso, a simple vista, cuando el proceso es muy intenso. En suelos con un horizonte relativamente impermeable, o en zonas de lluvias torrenciales, hay que

tener presente efectos debidos al lavado lateral, principalmente por escorrentía superficial. La erosión selectiva de las partículas finas, que son eliminadas por dicha escorrentía, produce un empobrecimiento que es característico de los suelos tropicales, de los Planosoles y de algunos suelos mediterráneos. (Servat, 1966; Roose, 1970).

1.2. Factores ecológicos.

Los factores ecológicos que determinan la evolución del suelo pueden clasificarse en activos y pasivos. El clima, la vegetación y la acción del hombre conforman el grupo de factores activos, mientras que el material original, el relieve y el tiempo, los pasivos. De todos ellos solo el clima es un factor independiente, estando todos los demás más o menos relacionados (Strahler, 1.977).

1.2.1. Influencia del material original.

La roca madre constituye el estado original del sistema suelo (Jenny, 1.941). La influencia del material original es decisiva cuando el suelo se estudia a escalas de detalle. Esta influencia viene determinada fundamentalmente, además de por su composición, por la permeabilidad y la superficie específica de sus constituyentes, siendo más importante en los primeros estadios de la evolución edáfica (Fitzpatrick, 1980). Sin embargo, a escala mundial, la roca madre no es el factor más importante de la evolución edáfica. De hecho, pueden encontrarse suelos del mismo tipo desarrollados sobre materiales diferentes. Sólo en casos extremos, el material original, por sus especiales propiedades físicas y químicas desempeña un papel esencial en la

edafogénesis, independizándola de las condiciones climáticas. Esto da lugar a los suelos intrazonales, que generalmente se caracterizan por asociaciones especializadas (vertisoles, suelos calcimorfos, etc.).

En general, la roca madre no modifica los procesos evolutivos, si no que sólo los frena o los acelera. A pesar de todo, suele haber diferencias entre los tipos de suelos derivados de rocas totalmente distintas en su composición primaria. Así, se observa que prácticamente cada material original produce un tipo de suelo, determinado por la variabilidad de otros factores, en particular el clima (Duchaufour, 1975).

De forma general puede establacerse el siguiente cuadro:

	clima atlántico	clima mediterráneo	clima tropical
Roca ácida	Podsol	Inceptisol o Alfisol	suelo ferralítico o ferruginoso
Roca básica	Suelo pardocalizo o pardo lavado	Alfisol Vertisol (drenaje impedido)	suelo ferralítico o ferruginoso

1.2.2. La acción del relieve

En general, la topografía modula el clima a nivel regional. Por ejemplo, en las pendientes orientadas al norte, dónde la evapotranspiración es menor los suelos son más profundos, más húmicos y con una vegetación más densa. El clima es un factor independiente considerado en grandes extensiones, pero cuando se reduce el entorno, el microclima presenta una relación de pseudodependencia con la topografía.

Considerando el clima y el material original factores constantes en un área determinada, es la geomorfología el principal condicionante en el desarrollo del suelo, hasta el punto que puede afirmarse que la evolución geomorfológica suministra el marco de la evolución edáfica (Tricart y Michel, 1965).

La erosión exporta material del conjunto del suelo y pone al descubierto los horizontes profundos o el material original. Por ello, la erosión tiene una acción de rejuvenecimiento del suelo, oponiéndose a su evolución completa, sobre todo en pendientes muy fuertes sobre rocas blandas, y cuando el clima es favorable (por ejemplo, el clima mediterráneo con lluvias torrenciales en corto espacio de tiempo (Duchaufour, 1975)).

En pendientes muy acusadas la penetración de agua es menor que en pendientes más suaves, siendo la erosión superficial por escorrentía muy rápida. En consecuencia el suelo será tanto menos profundo, cuanto mayor sea la pendiente.

El lavado oblicuo o lateral tiene como consecuencia el transporte de materia en solución o en estado coloidal a lo largo de la pendiente. Por ello, el lavado oblicuo es característico de relieves poco acentuados. En estas situaciones se favorece el desarrollo de los suelos ya que las pérdidas por erosión son compensadas por los aportes de la roca madre. El resultado de la acción conjunta de estos dos procesos (erosión y lavado) es una sucesión de suelos idénticos a lo largo de las curvas de nivel que varían regularmente con la pendiente. Este conjunto de suelos conforman una catena de evolución, cuya naturaleza es función del predominio de uno de los procesos dependiendo siempre del material original.

En las depresiones y en general en zonas mal drenadas, aparece el fenómeno de la hidromorfía. La saturación en agua produce importantes fenómenos evolutivos ya que al restringirse el lavado se originan movimientos laterales. Por otra parte tienen lugar

reacciones anaeróbicas o de reducción y el aumento del calor específico del suelo, tendiendo éste a enfriarse más que los no saturados circundantes (Buol y col., 1973).

De todos los procesos que pueden darse en medios saturados en agua, las reacciones redox constituyen el más característico de la hidromorfía. Los cambios de humedad estacionales producen movilizaciones de metales pesados, alcanzándose acumulaciones puntuales en el perfil en forma de manchas, concreciones o incluso costras. En superficies muy llanas el factor relieve a través del proceso de hidromorfía puede llegar a desviar la evolución hacia suelos intrazonales.

1.2.3. El tiempo como factor determinante del grado de evolución.

La formación del suelo es un proceso muy lento, que puede requerir miles de años, por lo que es difícil afirmar categóricamente en que estado de evolución se encuentra un suelo determinado. Sólo basándose en datos botánicos (palinológicos), zoológicos (fósiles), geológicos y geomorfológicos, se puede conocer en que situación se ha desarrollado el suelo, así como los cambios que ha sufrido en su génesis a causa de las variaciones periódicas en el clima, vegetación, etc.

Las variaciones periódicas que experimenta el clima a lo largo del tiempo son la causa principal de que en los perfiles de suelos puedan observarse las distintas épocas transcurridas en su génesis y evolución, ya que cada una de ellas ha imprimido ciertos caracteres que han permanecido heredados para las fases sucesivas. En algunos casos, los rasgos impresos son tan potentes que las propiedades heredadas permanecen largo tiempo. El resultado es que algunos suelos no sólo son el producto de los factores actuales, si no también de las características heredadas.

Los periodos de variación climática pueden tener una cadencia muy importante, pero el factor tiempo puede haber determinado que esas mismas condiciones, permaneciendo estables para el ambiente, hayan cambiado para el perfil por su propia evolución. Un ejemplo de este proceso es el desarrollo progresivo de un horizonte impermeable que causa encharcamientos en superficie y cambios en las características del perfil. Dichos cambios constituyen la evolución endógena del perfil (Fitzpatrick, 1.980).

En consecuencia un suelo es maduro cuando se ha alcanzado un equilibrio entre los diversos procesos y fuerzas que actúan sobre el mismo (Strahler, 1.977).

1.2.4. La acción del clima.

El clima ejerce un papel relevante en la forma e intensidad de la alteración, la evolución de la materia orgánica y las emigraciones.

La pluviosidad y la temperatura son las variables fundamentales del régimen climático, y por tanto las responsables de los principales procesos de alteración.

Aunque los factores locales que caracterizan un área determinada (relieve, material original, etc.) pueden llegar a modificar el proceso climático, a escala mundial y en estaciones con drenaje similar existe una íntima relación entre el modo de alteración y el clima general. En climas templados y cálidos, la influencia de la materia orgánica se minimiza condicionándose esencialmente la alteración por los factores climáticos y alcanzando la neoformación de arcillas una mayor importancia (Packet, 1.969). En los casos extremos (climas ecuatoriales muy húmedos), la génesis de arcilla es frenada al mismo tiempo que se favorece el proceso de liberación de los sesquióxidos.

Por otro lado, el clima condiciona la actividad biológica y por lo tanto influye en la evolución de la materia orgánica en los procesos de alteración y lavado.

En este último el factor decisivo está constituido por el conjunto anual de precipitaciones y su capacidad de filtración en el perfil. Esto da lugar a la movilización de las bases y coloides que forman horizontes empobrecidos o de eluviación horizontes inferiores de acumulación o de iluviación.

El proceso de lavado en los suelos está regido esencialmente por el factor "drenaje climático" es decir, por la diferencia entre la pluviometría y la evapotranspiración. Hénin y Aubert (1.945) han definido el drenaje calculado en base a la pluviometría y a la temperatura media anual, demostrando que el lavado de coloides se hace considerable para valores superiores a 200. Sin embargo, en climas cómo el que corresponde a Andalucía Occidental, dónde las precipitaciones coinciden con las épocas más frías, el índice de Hénin y Aubert debe considerarse con cierta reserva (Gandullo y col., 1.984).

En general, se observa que a medida que aumenta la pluviosidad (dentro de un rango que va desde 380 a 890 mm/año) disminuye el pH y aumenta la profundidad de lavado de los carbonatos y la arcilla. Por otro lado, a medida que ascienden las temperaturas, los coloides tienden a ser más rojizos (mayor liberación de Fe), las bases a una menor lixiviación y disminuye el contenido de nitrógeno y materia orgánica (Buol y col.,

1.973).

Dependiendo del predominio de la pluviometría sobre la temperatura o viceversa puede establecerse una doble secuencia climática (Geze, 1951). La primera, dependiente de la temperatura, va ligada a climas con índice de aridez ($T_a = 10 + P/T$) superior a 25 y comprenden suelos que van desde la tundra hasta podsoles y suelos lavados y ferralíticos, teniendo todos ellos en común la existencia de un horizonte B. La segunda secuencia la constituyen los climas de índice de aridez inferior a 25. Esta secuencia va ligada a la falta de pluviometría, comprendiendo suelos desérticos, grises subdesérticos, castaños con costra, chernozems, etc.

1.2.5. Influencia de la vegetación.

La vegetación juega un papel importante en la edafogénesis por el microclima que crea, el humus que produce, la profundidad de su enraizamiento y, finalmente, por la protección que ofrece al suelo contra la erosión (Aubert y Leneuf, 1960).

El humus depende, a largo plazo, de los restos que la vegetación incorpora al suelo ya que, a corto plazo, parecen ser las características del medio las que predominan en su formación (Duchaufour, 1.960), por lo que la alteración será más rápida y profunda en un suelo

de bosque que en uno de pradera. En este último caso, el enraizamiento superficial y denso, origina horizontes húmicos de gran espesor y un descenso regular en el contenido en materia orgánica en el perfil (suelos isohúmicos).

La actividad biológica (macro y micro), tiene su influencia ya que provoca la división más o menos intensa de los restos vegetales y animales, su incorporación a la materia mineral y la formación de complejos organo-minerales.

La vegetación es, junto a la micro y meso fauna edáfica, el elemento de la biocenosis que condiciona de forma más evidente las características del suelo.

En condiciones naturales, la vegetación en equilibrio con las condiciones climáticas tiene un papel uniformador del suelo de forma que, en un plazo más o menos prolongado, favorece la formación de suelos análogos sobre distintos sustratos (Douchafour, 1987).

Por otra parte, la alteración del equilibrio suelo-vegetación, por degradación de la cubierta vegetal y, más aún, por la roturación y puesta en cultivo del suelo, provoca un cambio más o menos drástico en las propiedades y tendencia evolutiva del suelo.

En relación con los procesos dominantes en la zona que nos ocupa, caracterizada por un clima cálido, marcadamente estacional, topografía accidentada, material original pobre en bases y marcada influencia antrópica, podrían citarse los siguientes efectos de la alteración de los equilibrios suelo-vegetación:

- Sustitución de la vegetación climax (Querción rotundifoliae: *Quercus suber*, *Quercus rotundifolia* y, en menor medida, Querción fagineae), considerada "mejorante" de las condiciones del suelo, por comunidades secundarias como Genisto Cistetum ladaniferi y, más raramente, Cistetum populifolii cuyos restos son de calidad muy inferior (razones C/N más bajas, menor contenido en bases, presencia de sustancias tóxicas inhibitoras de la actividad de la microflora, etc.). Esta sustitución se traduce en una reducción de la capacidad de retención y, por tanto, del contenido de nutrientes del suelo. Efectos similares, aunque más drásticos por la fuerte erosión asociada al proceso de implantación, han producido las repoblaciones de *Eucalyptus* spp.
- La incidencia de los incendios, muy importante en la zona, se traduce en un fuerte incremento de la erosión, con pérdida de los horizontes humíferos, mineralización del humus y lavado de nutrientes. La cobertura vegetal acaba dominada por matorral pirófilo

y termófilo muy especialmente por *Cistus ladaniferus*.

En definitiva, la acusada influencia humana en la zona ha llevado a una degradación generalizada de la cubierta vegetal y a una modificación drástica de la composición del suelo y de la edafogénesis en relación a los tipos zonales.

Una de las propiedades del suelo más íntimamente relacionada con las características de la cubierta vegetal es la materia orgánica del mismo. Los restos vegetales, en función de su composición, clima y características físicas, químicas y biológicas del suelo, sufren un proceso de transformación fundamentalmente biológico (humificación), dando lugar al humus. Dependiendo de los factores anteriormente indicados el proceso de humificación diferirá cuantitativa y/o cualitativamente.

Los factores del medio en la zona estudiada favorecen la descomposición rápida de la materia orgánica incorporada al suelo. A las altas temperaturas hay que añadir la abundancia de óxidos de hierro capaces de catalizar la degradación de los anillos fenólicos (Andreux, 1978), lo cual determina una rápida evolución del humus neoformado. La acidez del suelo y la escasez de nutrientes tienden, por el contrario, a ralentizar la descomposición de los restos vegetales ya que afectan

negativamente al desarrollo de la microflora (Duchaufour, 1981).

De acuerdo con los criterios tradicionales de clasificación (Duchaufour, 1975), el humus de los suelos estudiados corresponde, a grandes rasgos, al subtipo mull ácido, o moder.

El mull ácido se caracteriza por una relación C/N moderadamente alta (menor de 20) y predominio de los compuestos fenólicos extraíbles (ácidos húmicos y fúlvicos) sobre las huminas microbianas. Dicho humus es propio de los suelos ácidos (pH 4.5-5.5) con saturación en bases de media a baja (20-60%) con horizontes humíferos Ah de poco espesor. En estas condiciones el papel del Al^{+++} y del Fe^{+++} es, fundamentalmente, como cationes de enlace (Duchaufour, 1981).

En la zona de estudio, como se ha indicado anteriormente, la presencia de un clima templado con periodos secos prolongados favorece la degradación de la biomasa microbiana y la mineralización de las sustancias húmicas. Por otra parte las características químicas del suelo (ácido y pobre en nutrientes) no favorecen la actividad microbiana. En esas condiciones, la evolución de los restos orgánicos hacia un humus de tipo mull y la preservación de los complejos organominerales en el suelo depende, por una parte, de la existencia del

contenido suficiente en arcilla y hierro libre en el suelo y, por otra, de la presencia de una vegetación mejorante.

La importancia del contenido de arcilla y hierro libre como factor condicionante del tipo de humificación, ha sido puesta de manifiesto en épocas relativamente recientes. Hasta mediados de la década de los 70 (Duchaufour, 1975) se pensó que el tipo de humificación dependía, fundamentalmente, de la presencia de calcio, liberado por la alteración del material original o aportado por las aguas de escorrentía. El calcio actuaría corrigiendo el pH y favoreciendo la actividad microbiana y, con ello los procesos de humificación que conducen al tipo mull. Esto explicaría el mayor contenido de calcio y el pH más elevado de los humus de tipo mull, frente a los del tipo moder.

Trabajos posteriores (Guillet et al., 1975; Herbauts, 1981) han demostrado que en presencia de una vegetación "mejorante", el factor límite fundamental del tipo de humificación es el contenido de hierro activo y arcilla. Cuando este contenido sobrepasa un cierto umbral, tiende a formarse un humus mull, que en función de las características de la cubierta vegetal y las condiciones de humedad, temperatura y pH del medio evoluciona hacia diferentes subtipos. Toutain (1974) ha demostrado experimentalmente que la adición de hierro

activo (Hierro férrico hidratado) a un humus tipo moder determina, en un plazo de pocos años, la evolución hacia el tipo mull.

Por otro lado, se ha demostrado que el desarrollo de un humus mull sobre materiales que contienen una cantidad suficiente de arcilla y hierro libre favorece la concentración de calcio de origen biológico en los horizontes humíferos. Estos horizontes se enriquecen progresivamente en calcio, con respecto a los horizontes minerales, lo cual favorece una moderación del pH y un incremento de la actividad biológica.

La composición de los restos vegetales es importante para la humificación de los mismos y condiciona en gran medida el tipo de humus. La importancia de la composición de la cobertura vegetal es decisiva en tanto que existen especies (denominadas "mejorantes") que suministran hojarasca fácilmente degradable y rica en nitrógeno que favorece la formación de humus tipo mull. Otras especies producen hojas difícilmente degradables y tienden a producir un humus de tipo moder (son las denominadas especies "acidificantes"). Los parámetros composicionales de la hojarasca que favorecen la humificación y la aparición de humus tipo mull son :

- Riqueza en nitrógeno, expresada por la relación C/N.

- Contenido en polisacáridos y compuestos energéticos hidrosolubles que estimulan la microflora.

Los factores que tienden a retardar la humificación son fundamentalmente:

- La presencia de compuestos tóxicos tipo resina, ceras, etc., que inhiben la acción de la microflora o los compuestos tanantes, como los difenoles, que bloquean la mineralización del nitrógeno.

Atendiendo a estos factores pueden distinguirse tres tipos de hojarasca:

- Hojarasca "mejorante": poco lignificada y rica en nitrógeno ($C/N < 25$), sacáridos solubles y pobres en lípidos. Es propia de especies ribereñas como el fresno y aliso, etc.y, en general, de las herbáceas cuya biomasa radicular es mucho más fácilmente degradable que las hojas.
- Hojarasca "acidificante". Es propia de los bosques de resinosas (pinus etc.) brezales (Erica, Calluna) y eucaliptales. Se caracteriza por una baja proporción de nitrógeno ($C/N > 50$), alto contenido en lignina y lípidos (mayor del 10%) y la presencia de taninos condensados que forman complejos polifenol-proteína, poco biodegradables.

- Hojarasca intermedia, con una relación C/N moderada (30-50). Es propia de las frondosas dominantes en el área de estudio.

Considerando el conjunto de los factores implicados en el equilibrio suelo cubierta vegetal, en relación con la formación y características de los horizontes húmicos se concluye que, en la zona de estudio:

- Las características climáticas y el material original (pH y contenido en bases), no favorecen en principio, los procesos de humificación y la formación de humus mull. Únicamente los contenidos de arcilla y hierro libre parecen operar favoreciendo el proceso.
- La vegetación climática, dominada por especies arbóreas productoras de hojarasca mejorante (o intermedia), aportan restos orgánicos humificables y ricos en bases a la vez que favorecen un microclima (humedad, temperatura) más favorable para la acción microbiana y el desarrollo de herbáceas.
- La vegetación dominante tras el proceso de degradación de la cubierta original, especialmente el jaral termófilo de *Cistus ladanifer*, aporta restos difícilmente degradables que dificultan el desarrollo de herbáceas y de la actividad microbiana. Condiciones

similares se presentan en las plantaciones de Eucaliptus spp.

Como resultado de los factores antes citados se constata, tras un somero estudio del componente orgánico que, en general, los suelos bajo cubierta vegetal bien conservada presentan horizontes húmicos más desarrollados, menores relaciones C/N, contenidos en bases más elevados, especialmente Ca, y un pH más moderado que aquellos que se han desarrollado bajo cubierta vegetal degradada y acidificante. Estos últimos se caracterizan por la presencia de un horizonte superficial de acumulación de hojarasca de 1-2 cm, bajos contenidos de materia orgánica humificada, mayores relaciones C/N, baja saturación en bases y pH muy ácido. En consecuencia puede concluirse que, bajo la vegetación original, el humus evoluciona hacia el tipo mull ácido, mientras que en fases de degradación bajo especies acidificantes, se favorece la evolución hacia el tipo moder.

1.2.6. La acción del hombre.

La acción del hombre sobre la evolución del suelo tiene lugar de dos formas, una indirecta cambiando la vegetación que se asienta sobre el suelo y otra directa actuando sobre él. En general el hombre actúa sobre el

medio de dos formas, en sentido regresivo (favoreciendo la erosión) o progresivo (protección). La influencia del hombre se produce a través del cultivo. A causa de un prolongado trabajo en el suelo a una profundidad generalmente constante, los horizontes superiores se homogeneizan cambiando el tipo de humus primitivo, y definiéndose un horizonte "antrópico" (Soil Survey Staff, 1975). Los horizontes más profundos suelen estar poco modificados salvo en caso de cultivos muy prolongados, en cuyo caso se forma un horizonte "Agrico" enriquecido en arcilla y humus.

Tanto la presencia de horizontes antrópicos cómo de los agrícolas, modifica profundamente la morfología del perfil natural, influyendo incluso a nivel de clasificación.

1.3. Procesos genéticos.

La edafología ha definido una serie de procesos genéticos particulares atendiendo al modo de alteración al estado del complejo de cambio del suelo y a las emigraciones (Duchaufour, 1.970). Dentro de nuestra zona geográfica pueden citarse como más representativos los de Hidromorfía (pseudogleyización y gleyización), Tirsificación o Vertisolización, Rubefacción y calcificación. Estos procesos pueden darse

individualmente o bien superponerse dos o más de ellos a lo largo de la evolución edáfica (Kubiena, 1970; Yaalon, 1970).

1.3.1 Hidromorfía.

La evolución hidromorfa tiene lugar como consecuencia de un exceso de agua que provoca encharcamiento temporal o permanente de una parte o de la totalidad del perfil. Según que este encharcamiento sea producido por una capa colgada de agua o por un nivel freático, se definen los procesos de pseudo-gleyzación y gleyzación, respectivamente.

El encharcamiento temporal provocado por la presencia de una capa de agua colgada satura todos los poros de la mayor parte del perfil durante un periodo más o menos largo. La anaerobiósis provocada reduce parcialmente al hierro, aumentando su solubilidad y por lo tanto su movilidad. Bajo estas condiciones el hierro puede emigrar y precipitar por oxidación en zonas localmente aireadas en forma de manchas o concreciones. En general, los suelos definidos como pseudogley proceden de la degradación de un suelo lavado por impermeabilización del horizonte B argílico (Duchaufour, 1968). Sobre dicho horizonte se establece la capa de agua colgada que provoca la sobreimposición de un

proceso de hidromorfía y la aparición del horizonte Bg típico (Kubiena, 1953; Munckenhause, 1963). Cuando la hidromorfía está provocada por un nivel freático, los suelos presentan dos zonas claramente diferenciadas: una inferior donde predominan los procesos de reducción y otra superior más oxidada que corresponde a la zona de fluctuación de dicho nivel freático.

1.3.2. Tirsificación.

Este proceso tiene lugar en depresiones mal drenadas y con un ambiente muy rico en bases. En estas situaciones se produce una hidromorfía temporal que conduce a un ennegrecimiento del suelo, debido a la formación de un humus hidromorfo que compleja al hierro y la arcilla. Este proceso conduce la evolución edáfica hacia suelos que reciben diversos nombres en diferentes países: regur (India), Tirs (Marruecos), black cotton soil (U.S.A.), tierra negra (España) etc., y que se clasifican como vertisoles. Este proceso se desarrolla en zonas cuya característica climática común es la existencia de una estación seca y cálida que separa otras húmedas y frescas.

1.3.3. Calcificación.

Este proceso se caracteriza por una alteración con pérdida de sílice muy débil que da lugar a arcillas con razón $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ elevada y con alta capacidad de cambio, saturada por Ca^{++} y Mg^{++} fundamentalmente. Existe lavado de alcalinos y alcalinotérreos, y acumulación en profundidad, lo que puede dar lugar a la formación de costras calizas o yesosas. Este proceso tiene lugar en zonas subdesérticas con precipitaciones intensas en cortos periodos de tiempo y estaciones secas prolongadas (Boulaine, 1966).

1.3.4. Rubefacción.

El proceso de liberación de hierro y su evolución confiriendo al suelo un color rojo muy vivo se denomina rubefacción (Duchaufour, 1968). Es un proceso característico de regiones con un fuerte contraste estacional. En efecto, una de las condiciones necesarias es, ante todo, una alternancia de humectación profunda y desecación acentuada del suelo (Boulaine, 1966). La rubefacción se da en la actualidad en un área climática definida por un parametro D.T superior a 5000, siendo D el drenaje en mm y T la temperatura media (Lamouroux, 1967). En clima menos húmedo y contrastado la rubefacción es un fenómeno muy lento y progresivo, pudiéndose considerar cómo climácico en nuestra área geográfica (Clemente, 1973).

El proceso de rubefacción no parece ser muy intenso actualmente sobre todo en llanuras, sin embargo sigue siendo activo en zonas de clima especialmente contrastado (Lamouroux, 1967). Este proceso es actual pero discontinuo en el tiempo debido a la irregularidad de la pluviosidad en el clima mediterráneo (Boulaine, 1961).

Si bien, la rubefacción es un proceso muy frecuente sobre materiales calizos, también tiene lugar sobre materiales ácidos (Charles, 1949; Klinge, 1957; Duchaufour, 1965; Dachary, 1967). Mientras que la formación de los suelos rojos sobre materiales calizos precisa de una pluviosidad anual de 400 a 500 mm., el desarrollo de estos suelos a partir de materiales ácidos tiene lugar en áreas con pluviosidades del orden de 200 mm. anuales aproximadamente (Ruellan, 1.966).

Numerosos autores han llevado a cabo estudios cuyo objetivo era atribuir al color rojo de los suelos a alguna de las formas con que se puede presentar el hierro. Así, Yaalon (1.954) encuentra que los suelos rojos estudiados contienen goetita; Guenellon (1.957) atribuye el color de una tierra roja a goetita y limonita; Brown (1.953) explica el color rojo de la Terra Rossa como una consecuencia del contenido en hematites; Aubert (1.958) y Ravikovitch et al.(1.958),

señalan la presencia de goetita y de hematites en los suelos rojos mediterráneos; Segalen (1.969) sostiene que dicho color en los suelos tropicales se debe a los óxidos amorfos de hierro y el color amarillo a la goetita; Revel (1.972) concluye que el color rojo de los suelos está determinado por la presencia de hematites; Bornand (1.969) atribuye las propiedades de los suelos rojos al contenido alto en hierro libre en el horizonte B; Lamouroux y Segalen (1.969) concluyen: "El color rojo de los suelos se debe a la presencia de productos ferruginosos amorfos, asociados o no, a una cierta cantidad de hematites. Si el suelo sólo contiene goetita su color es pardo-amarillento y si contiene una mezcla de goetita y hematites presenta una coloración rojiza". Según Bottner y Lossaint (1.967) en los suelos rojos se da la coexistencia de óxidos de hierro, óxidos hidratados e hidróxidos, todos ellos, en fases cristalinas o amorfas.

De hecho, el número de óxidos hidróxidos y oxhidróxidos de hierro que pueden estar presentes en un suelo es importante. La variedad de estos compuestos está tanto en su composición como en sus propiedades alotrópicas que les confieren propiedades físicas diferentes. Así, Robichet (1957) indica que las variedades de óxidos y óxidos hidratados que se pueden presentar en el suelo son:

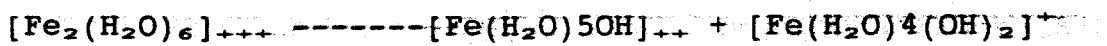
Xantosiderita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Naranja
Limonita	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Amarillo
Goetita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Pardo
Turgita	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	Pardo-rojizo
Hematites	Fe_2O_3	Rojo

Según Revel (1.972) ésta relación se ve ampliada.

Magnetita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$	negro
Hematites	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	negro, rojo o pardo rojizo
Maghemita	$\tau\text{-Fe}_2\text{O}_3$	pardo o pardo rojizo
Goetita	$\alpha\text{-FeOOH}$	negro amarillo o pardo
Lepidocrocita	$\tau\text{-FeOOH}$	color variable de amarillo claro a rojo naranja o amarillo fuerte
Limonita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	pardo

(Vizier, 1971), o por la actividad de algunas bacterias (Munch and Ottow, 1980). No obstante, el Fe^{++} que aparece como consecuencia de estos procesos se oxida rápidamente en épocas de sequía.

En suelos ácidos el Fe^{+++} se hidrata pasando a $[Fe(H_2O)_6]^{+++}$ que por hidrólisis puede dar:



como primeros pasos a la formación de hidróxido férrico hidratado de fórmula general $Fe(OH)_3 \cdot nH_2O$ (Vizier, 1971).

La precipitación del hierro en un medio más o menos rico en sílice da lugar a una serie de compuestos que van desde Ferrihidritas a Ferrihisingeritas (Henmi et al. 1980) pasando por las Ferrihidritas silíceas. La ferrihidrita corresponde a un estado metaestable que evoluciona hacia Fe_2O_3 y $FeOOH$, no obstante, la presencia del SiO_2 contribuye a la estabilización del $Fe_2O_3 \cdot FeOOH \cdot 2,6H_2O$ (Herbillon, 1983). La precipitación en medios ricos en sílice conduce a la formación de ferrihidritas silíceas o ferrihisingeritas, ya que la sílice inhibe en parte la cristalización de la goetita (Schwertman y Taylor, 1972). Los compuestos pseudo-cristalinos de hierro pueden producir sustituciones isomorfas en las redes de silicatos laminares, o producir junto con la sílice y Al_2O_3 compuestos de

neoformación (Kalitzova et al., 1981).

En suelos desarrollados sobre materiales ácidos las ferrihidritas silíceas son muy frecuentes presentando una composición variable con una relación $Fe/(Fe+Si)$ comprendida entre 0,7 y 0,99.

En el límite inferior se encuentran materiales que pueden llegar a presentar una organización de la sílice en capas bidimensionales, mientras que en el extremo superior se encuentran apilamientos de planos hexagonales de $Fe_2O_3 \cdot FeOOH \cdot 2,6H_2O$ con alternancia de tetraedros de SiO_2 (Carlson y Schwertman, 1981; Childs et al., 1982).

1.4. Propiedades

El conocimiento de la composición, morfología, estructura y desarrollo de un suelo permiten establecer el comportamiento del mismo frente a las diferentes potencialidades de uso.

Para afrontar cualquier estudio de ordenación territorial, en orden al aprovechamiento de los recursos naturales, establecimiento de obras de ingeniería civil o habilitación de medios de protección en sistemas con una degradación importante, es necesario disponer de los datos suficientes acerca del comportamiento del suelo y de sus propiedades.

El número de parámetros, a evaluar en el suelo, es muy grande y cada uno determina unas exigencias concretas; aunque, de forma general, los parámetros que definen una parte importante de las propiedades de los suelos son los siguientes: morfología del perfil, contenido y distribución en el perfil de la materia orgánica, granulometría de cada horizonte, composición de los silicatos laminares presentes así como de los óxidos y oxihidróxidos de metales pesados que lo acompañan, pH del suelo y su capacidad de cambio de iones.

Para abordar estudios específicos pueden precisarse determinaciones más concretas como: elementos asimilables, porosidad, plasticidad, etc. Gran parte de estas propiedades guardan una relación causa efecto con los minerales de la arcilla y con los óxidos hidróxidos cristalinos o criptocristalinos presentes en el suelo.

El importante papel que juegan las arcillas en las propiedades del suelo reside, por un lado, en que son capaces de formar agregados, determinando sus propiedades de humidificación y de aireación, a la vez que la plasticidad y, por otro, en la capacidad de interacción que presentan con las sustancias orgánicas. Esta asociación arcilla-materia orgánica tiene multitud de consecuencias que la reflejan en las propiedades biológicas, químicas y físicas de la matriz en la que está contenida. Los minerales de la arcilla, de por sí, pueden definir aplicaciones de gran importancia en la industria como la fabricación de papel, lubricantes, cosméticos, productos medicinales, etc. Por todo ello hay que hacer especial hincapié en las propiedades derivadas de la presencia de la fracción arcilla.

Los minerales de la arcilla constituyen una serie muy numerosa de compuestos con diferencias estructurales muy marcadas cuya sinópsis corresponde al esquema siguiente:

A
M
O
R
F
O
S

Grupo de la Alofana

Se presentan como soluciones sólidas de alumina, sílice y agua. No dan líneas definidas por difracción de R.X. Tienen



C
R
I
S
T
A
L
I
N
O
S

Dos capas: (tetraédrica SiO_2) (octaédrica Al_2O_3)	Grupo de la Caolinita kandita $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	Caolinita Dickita Nacrita Anauxita Egomolita (estructura en cadenas)
	Grupo de la Halloisita $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Halloisita Metahalloisita (deshidratada)
Tres capas: Dos tetraédricas, una octaédrica	Hinchables	Grupo de la Montmorillonita Grupo de la Vermiculita Grupo de la Montmorillonita fibrosa
	No inchables	Nontronita Saponita Hectorita Sauconita Dioctaédricas Moscovita Paragonita Ilita Trioctaédricas Ilita Biotita Flagopita Celadonita Lepidolita
Capas mixtas	Grupo de la clorita	Clinocloro Peninita Sheridanita Ripidolita
En cadenas	Atapulguita Sepiolita Paligorskita	

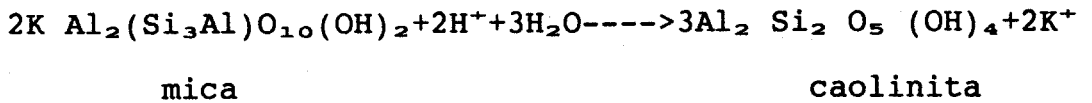
El gran interés que tiene el estudio particular de la arcilla estriba en que las fracciones gruesas no constituyen más que un soporte inerte, que representa cómo máximo una reserva mineral poco utilizable por las plantas de forma inmediata, mientras que los elementos

finos son responsables de las propiedades físico-químicas del suelo como ya se ha apuntado. Por otra parte, la distribución y frecuencia de los minerales de la arcilla en el suelo son datos importantes para el conocimiento de sus condiciones de formación y evolución. En efecto, Jackson (1959) indica que la génesis de la arcilla depende de cinco factores principales: clima, material original, relieve, actividad biológica del medio y tiempo; pero, fundamentalmente, de las condiciones climáticas, según se deduce de los estudios de Jenny (1941), Jackson y Sherman (1953) y otros.

A pesar de tener estructura cristalina, los minerales de la arcilla están dotados de propiedades coloidales a causa de su pequeño tamaño de partícula, de la carga eléctrica y de la posibilidad de separación de sus láminas permitiendo la absorción de moléculas de agua, de diversos iones y otras sustancias.

De la amplia variedad de silicatos laminares que constituyen el conjunto de los minerales de la arcilla sólo están presentes en el material original, objeto de este estudio, los minerales del grupo de la mica y de la clorita.

Por otro lado, la alteración en medio ácido de la mica, parece conducir a la formación de caolinita (de Kimpe y Tardy, 1.969) de acuerdo con la reacción:



Por este motivo se tratarán sólo las propiedades de estos grupos de minerales por ser los únicos presentes en el material de partida o ser los únicos susceptibles de formarse.

A.- Grupo del caolín.

El grupo del caolín incluye como especies principales: caolinita, nacrita, halloisita y metahalloisita. Siendo la caolinita y la halloisita las más frecuentes.

Según Kuzvart y Neuzil (1.973) el caolín es una tierra blanca o ligeramente coloreada formada por descomposición química de las rocas feldespáticas. Estas se transforman en minerales arcillosos entre los que predomina la caolinita. El material bruto, que contiene más de 15% de material arcilloso de diámetro menor de 20 micras y una baja proporción de óxidos coloreados, satisface las condiciones para ser llamado caolín.

La caolinita está formada por una capa de tetraedros de sílice (fig.1) y una capa de octaedros de alúmina, combinados de tal forma que los vértices libres

de los tetraedros forman parte de uno de los planos aniónicos de los octaedros. Todos los vértices libres de los tetraedros de la capa libre apuntan en la misma dirección, hacia el centro de la unidad formada por dicha capa y la octaédrica.

Puesto que la distancia entre dos vértices libres de dos tetraedros de la capa de sílice es del mismo orden de magnitud que la que existe entre dos hidróxidos de los octaedros de la capa de gibsita, ambas se pueden acoplar formando una unidad que se conoce bajo el nombre de "unidad tipo caolinita".

En el plano común a los tetraedros y octaedros, $2/3$ de las partículas compartidas son iones oxígeno y el resto iones hidróxido. En el plano siguiente, $2/3$ de los huecos octaédricos están ocupados por iones aluminio que tienen una distribución exagonal en el centro de dicha capa encontrándose vacante el otro tercio de intersticios.

Los iones OH^- , situados en el plano común a ambas capas, se encuentran localizados debajo del centro de los huecos exagonales existentes en el plano de iones oxígeno de la base de los tetraedros. La distribución de las cargas de las capas y plano común a las mismas es la siguiente:

6 O ⁻ _____	12 ⁻	capa tetraédrica
4 Si ⁴⁺ _____	16 ⁺	
4 O ⁻ , 2OH ⁻ _____	10 ⁻	plano común
4 Al ³⁺ _____	12 ⁺	capa octaédrica
6 OH ⁻ _____	6 ⁻	

La fórmula estructural de la caolinita es Si₄Al₄O₁₀(OH)₈, o si se prefiere: 2(SiO₂)₂.Al₂O₃.2H₂O; siendo la lámina eléctricamente neutra y su composición expresada en óxidos:

SiO ₂ _____	46,54%
Al ₂ O ₃ _____	39,50%
H ₂ O _____	13,96%

Numerosos análisis de caolinitas (Jepson and Rowse 1.975; Keller, 1.978; etc) han demostrado que puede existir una sustitución isomórfica muy pequeña en la red. Hay pruebas que sugieren una pequeña sustitución de aluminio por hierro o titanio, especialmente en variedades poco cristalinas (Brown, 1961).

Zvyagin (1960) estudió la caolinita por difracción de electrones y llegó a las siguientes conclusiones:

- Las bases de los tetraedros giran un promedio de

20°.

- Los átomos de Al se desplazan hacia la base de OH y los de Si hacia la base de los tetraedros; por consiguiente los átomos de las bases de poliedros no descansarán en un plano.
- Los átomos unidos a capas sucesivas están agrupados en pares de OH-O.

Según Newham (1.961) los tetraedros han girado, 7,5° en sentidos opuestos por lo que se produce un plegamiento del plano de oxígenos. Uno de los tres oxígenos está aproximadamente 0,17 Å más alto que los otros dos, así pues, causa deformaciones a lo largo de los planos (1,1,0) y (-1,1,0). Las deformaciones aparecen como consecuencia del acortamiento de los vértices de los octaedros.

En la parte octaédrica, la estructura de las capas de hidróxilos también se desvía de la regularidad, al participar dos hidróxilos simultáneamente en el acortamiento del vértice octaédrico y, los otros, asociados a los oxígenos extremos del grupo tetraédrico (Grim, 1968). Bailey (1972) estudió la secuencia del empaquetamiento de los minerales del caolín llegando a la conclusión de que la caolinita tiene un desplazamiento interlaminar de $-1/3$ a, con respecto a una organización laminar ideal.

Las distintas especies de minerales del subgrupo del caolín difieren en la posición relativa a las direcciones de los ejes cristalográficos a y b de las láminas y en el número de las mismas según el eje cristalográfico c.

Cuando se estudian por difracción de rayos X diferentes muestras de caolinita (fig.2), se encuentran distintos grados de regularidad estructural. Este desorden de la celdilla produce debilitamientos en ciertas reflexiones y la aparición de bandas. El desorden se pone de manifiesto en las reflexiones (hkl), en las que el índice k no es múltiplo de 3; se debilita e, incluso, puede llegar a desaparecer, mientras que, las reflexiones correspondientes a k múltiplo de 3, no están prácticamente afectadas. Este hecho se puede interpretar como un desplazamiento desordenado de las láminas paralelo al eje b de $n(b/3)$ veces, sin alterar el enlace OH-O entre dos capas sucesivas.

Cuando el desorden es parcial, los diagramas de difracción de rayos X que se obtienen son intermedios entre los de una caolinita perfectamente ordenada y el politipo de una completamente desordenada. Las caolinitas desordenadas presentan, en general, menor tamaño de cristal y partículas pseudoexagonales con bordes no siempre bien definidos. No existe una correlación entre la forma del cristal, tamaño y

desorden con respecto al eje b (Brindley y Souza, 1963).

La halloisita se presenta en dos formas: hidratada de fórmula $(\text{OH})_8 \cdot \text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y deshidratada (metahalloisita), de fórmula $(\text{OH})_8 \cdot \text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$. La primera pasa a la segunda de forma irreversible por calentamiento a bajas temperaturas.

El espaciado basal de la forma deshidratada es aproximadamente de 7,2 Å o sea, análogo al de la lámina de caolinita, mientras que el de la forma hidratada es de 10,1. La diferencia, entre una y otra, es, aproximadamente, el de una monocapa de agua.

La forma hidratada consta de láminas de caolinita separadas por una monocapa de moléculas de agua, con una configuración como la de la Fig.3.

La halloisita deshidratada puede considerarse como una caolinita con alto grado de desorden en el apilamiento de sus láminas, existiendo además desplazamiento según los ejes a y b. Los valores de estos desplazamientos son fracciones exactas de los parámetros de la celdilla unidad, $na^\circ/6$ y $mb^\circ/6$. En consecuencia aparecen bandas en los difractogramas de rayos X para las reflexiones (hkl).

Bates (1.950) puso de manifiesto la forma tubular

de la halloisita hidratada; el eje de enrollamiento puede ser el a y el b o uno intermedio sobre el plano ab, mientras que en la metahalloisita las formas están frecuentemente semienrolladas y a veces colapsadas.

El enrollamiento se debe a las diferencias de longitud del eje a, en el plano de oxígenos (5,14 Å) y en el plano de hidróxilos (5,06 Å), y del eje b en el plano de oxígenos (8,93 Å) y en el plano de hidróxilos (8,62 Å). Esta diferencia en las dimensiones de los planos superior e inferior de la lámina de Sílice-Alúmina causa una curvatura de la misma.

En la halloisita las moléculas de agua interlaminares, que originan un débil enlace entre dos láminas sucesivas, favorecen el desarrollo de la curvatura.

En la caolinita el apilamiento regular de las láminas y el estrecho espaciado entre ellos originan fuertes enlaces de hidrógeno que impiden dicha curvatura.

No obstante, la diferenciación morfológica no es tan clara, ya que existen caolinitas desordenadas cuya morfología va desde formas redondas o curvadas hasta llegar a formas tabulares; estas últimas estudiadas por varios autores (Sánchez Camazano y González García,

1.970; Iglesia y Galán, 1.975; y ot). Igualmente la halloisita no presenta siempre formas tabulares, así, se han encontrado halloisitas esferoidales y Kittrick (1964) tubulares. La complejidad que presenta la identificación de caolinitas en mezclas con metahalloisitas ha sido el motivo de que numerosos autores hayan afrontado estudios tendentes a su diferenciación, así: González García (1968) utiliza el dimetilsulfóxido frente a muestras calentadas a 300°C; Range y Weiss (1969) establecen una clasificación que comprende cuatro tipos de caolinita y halloisita basándose en su comportamiento frente a reactivos de intercalación, siguiendo el proceso hidrazina-agua etilenglicol y glicerol; Abd-el-Kader et al. (1968) saturan en Li y posteriormente utilizan el DMSO; Pascual et al. (1978) estudian la diferenciación de caolinitas según su cristalinidad y la diferenciación con las metahalloisitas, utilizando N-metilformamida y dimetilsulfóxido; Farmer et al. (1975) estudian la caracterización a partir del espectro de infrarrojos; Rousseaux (1978) hace una estimación de la caolinita en mezclas a partir de su espectro de infrarrojo; Kato y Kanoka (1978) establecen una clasificación de caolinitas en siete grupos según la forma del espectro de infrarrojos en la región 3800 a 3300 cm^{-1} , Pascual (1978) establece una correlación entre el grado de cristalinidad y la variación que experimenta el espectro de infrarrojo de caolinitas precalentadas, Pérez

Rodríguez, Pascual et al. (1981) proponen un método de diferenciación basado en la formación de complejos interlaminares con N-metilformamida de caolinitas precalentadas. Jepson y Rowse (1975) estudian la distinta composición que presentan las caolinitas por microsonda electrónica. Keller (1978) propone una clasificación de los caolines de acuerdo con la textura que presentan en un scanning de barrido.

B.- Grupo de las cloritas.

Las cloritas son hidrosilicatos de Mg y Al conteniendo Fe, Cr, o Mn, con estructura de tres capas. El paquete o lámina de tres capas es estructuralmente análogo al de las micas, pero su exceso de carga negativa se compensa por la existencia entre cada dos láminas de una capa de brucita, en la que la mayor parte de los Mg^{++} han sido sustituidos por Al^{+++} , de modo que el exceso de carga positiva compensa la carga negativa de la lámina de tres capas.

Las cloritas, en su mayoría, son monoclinicas aunque también se han encontrado ortorómbicas y ortoexagonales.

Numerosos autores han estudiado la composición de las cloritas (Bailey, 1972; etc.), su estructura y la naturaleza de los enlaces (Steinfink, 1958; Brindley,

1951; Shirozu, 1958; Bish y Giese, 1981; etc.).

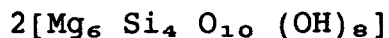
La composición de las cloritas magnésicas indicando que su fórmula por unidad celular es:



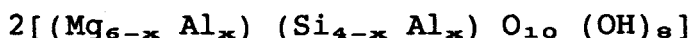
en la que n puede tener valores pequeños positivos o negativos. Para $n=0$ la composición que se obtiene coincide con la del clinocloro.

La estructura de la clorita consta de una frecuencia alternativa de tipo talco y tipo brucita (fig.5).

En el talco, cada capa contiene dos grupos de $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ por unidad celular, en la brucita, cada lámina contiene dos unidades de $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$ por unidad celular. Por eso en una clorita puramente magnésica la composición por unidad celular será:

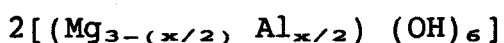
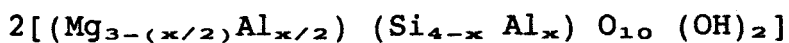


Si el aluminio reemplaza parcialmente al silicio y magnesio:

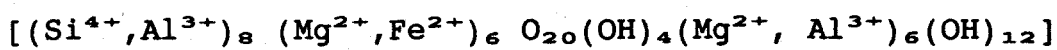


Dónde el valor de x oscila entre 0,5 y 1,8.

Si las sustituciones octaédricas están distribuidas igualmente entre las dos capas, las composiciones de ambas son:



En las capas de brucita y talco no sólo se pueden dar sustituciones isomórficas de Mg^{++} por Al^{+++} si no también de Mg por Fe, en cuyo caso la fórmula general podría ser:



La amplia gama de composiciones que pueden presentar las cloritas tiene como consecuencia estructuras y comportamientos diferentes. Así, mientras que las cloritas, en la mayoría de los casos, son minerales trioctaédricos, también se han encontrado cloritas dioctaédricas formadas por capas de gibbsita dioctaédrica y mica dioctaédrica (pirofillita).

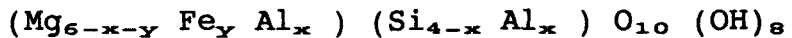
Las cloritas normales no hinchan al ser tratadas con compuestos de intercalación (glicerol, por ejemplo), debido a la fuerte atracción entre las capas de talco y de brucita. Hay cloritas que tienen la capa de brucita

incompleta, presentando discontinuidades en forma de islotes. Entre estos islotes existen canales por los que puede difundirse el glicerol. El resultado es que la atracción iónica de esta capa de brucita imperfecta es insuficiente para impedir la expansión y, una doble capa de glicerol podría entonces rellenar los espacios dejados en la capa de brucita. La existencia de cloritas hinchables ha sido demostrada por varios autores (Hone y Borne, 1951; Stephen y MacEwan, 1951; Lippmann, 1954).

El contenido en hierro tiene una repercusión importante en las propiedades e incluso en la estructura de las cloritas, de ahí que se proponga una clasificación de las cloritas en función de la relación:

$$R = \text{Fe} / (\text{Fe} + \text{Mg})$$

Relacionando la composición de las cloritas según la fórmula :



y al parámetro R, puede establecerse el siguiente cuadro:

x	0<R<0.2	0.2<R<0.5	0.5<R<0.67	0.67<R<0.8	0.8<R<1
2.0	Amesita				
2.0-1.5	Corundofilita	Corundofilita			Pseudothuringita
1.5-1.2	Sheridanita	Ripidolita	Ripidolita	Afrosiderita	Dafnitavalita
1.2-0.9	Clinocloro Grochani-ta	Pycnoclorita			Brunsvigita
0.9-0.5	Penninita	Diabantita			
0.5-0	Talco-clorita				

Las dificultades de identificación se incrementan cuando se tiene en cuenta que las cloritas se pueden presentar en empaquetamientos mixtos y con diferencias de cristalinidad muy grandes. Los estudios de génesis y alteración de cloritas precisan de una caracterización minuciosa (Bain, 1977; Bain, 1977a), que suele realizarse a través de su estudio por difracción de rayos X combinando con el de su comportamiento térmico, análisis químico y tratamientos específicos (disolución ácida, glicolación, etc.).

Por difracción de rayos X se obtienen espaciados (001) de 14 a 14,3 Å similares a los que dan las montmorillonitas y las vermiculitas. El espaciado (002)

de 7,0-7,2 Å es muy próximo al (001) de las caolinitas de forma que cuando ambos coexisten solapan. Las cloritas que tienen una ocupación de posiciones octaédricas por hierro menor del 30%, presentan una intensidad de media a fuerte en los 5 primeros órdenes de reflexión basal, mientras que las cloritas ricas en hierro dan reflexiones (001), (003) y (005) débiles y las (002) y (004) fuertes. Esto hace que su identificación directa por difracción de rayos X sea más difícil, de tal forma que para diferenciarlas de caolinitas, vermiculitas y montmorillonitas hay que recurrir a técnicas auxiliares, como calentamientos, formación de complejos de intercalación, tratamientos ácidos, etc.

C.- Grupo de las micas.

Las micas constituyen la fase mineralógica más importante dentro del complejo campo de las rocas con algún grado de metamorfismo.

Su hábito planar es el motivo principal de la esquistosidad pues su cristalización orientada marca preferentemente las direcciones regionales. Otras veces las placas de micas no tienen ninguna orientación relacionada con una terminada esquistosidad, como ocurre en el metamorfismo de contacto, donde pueden observarse cristales de moscovita y biotita que han crecido en el

seno de una roca cormánica con una orientación totalmente al azar.

Las micas están relacionadas estructuralmente con el talco y la pirofillita. Si en la pirofillita se sustituye la 4ª parte del Si^{4+} por Al^{3+} resulta un exceso de dos unidades de carga- por célula elemental. Esta carga se compensa por la entrada de iones K^+ (dos por cada célula elemental) entre las láminas. La unión interlamina se realiza por interacción electrostática por lo que ese espacio es inaccesible al agua y líquidos dipolares, pero es exfoliable en esa dirección. Los iones K^+ no son cambiables y la pequeña capacidad de cambio de las micas se debe a valencias libres de los planos de fractura de los cristales. De esta forma, la fórmula por cada célula elemental de moscovita es $2[(\text{Si}_3\text{Al})(\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}]$ y su estructura la de la fig.6

Cuando la neutralización de la carga negativa se realiza por Na^+ la mica es la protagonista. Si en esta estructura se sustituyen aluminios por hierro y magnesio se obtiene la estructura de la biotita cuya fórmula viene dada por $2[(\text{Si}_3\text{Al})(\text{MgFe})_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}]$ presentando la estructura de la fig.7

El número de especies del grupo de las micas es muy elevado, en la tabla 1 se encuentran los más frecuentes. Además, son posibles la casi totalidad de composiciones

intermedias, de tal forma que, puede hablarse de las series biotita-flogopita o moscovita-celadonita.

Hay una excepción con la serie moscovita-paragonita que admite soluciones sólidas con un 34%, como máximo, aunque normalmente la sustitución no llega al 10%. Este fenómeno ha sido estudiado con profusión debido a su interés en termometría geológica (Zen and Albee, 1.964).

Las micas dioctaédricas, tipo moscovita, son más estables frente a la alteración que las trioctaédricas, tipo biotita. En las moscovitas frecuentemente se produce sólo una microdivisión mientras que las biotitas dan lugar a las ilitas como paso intermedio hacia materiales de 14 Å y/o caolinitas según el medio.

Las ilitas presentan menor contenido en K^+ y mayor hidratación que las micas. Así mismo, presentan también una mayor sustitución de Si^{4+} por Al^{3+} . Algunos cationes como Mg^{++} , Ca^{++} , etc. pueden reemplazar parcialmente a los K^+ dando mayor capacidad de cambio (20 a 40 meq./100 g.).

Las propiedades que presenta un suelo son función, como se ha apuntado anteriormente, de su granulometría y de su composición. Una de las propiedades peculiares, por lo poco estudiadas, es su carácter magnético. El

magnetismo que presentan los suelos es un parámetro a tener en cuenta a la hora de establecer varias de las posibles aplicaciones industriales, pero además, constituye un elemento de análisis importante.

Las medidas de susceptibilidad magnética pueden aportar una información importante acerca de la composición y estructuras presentes en los suelos. La susceptibilidad magnética que presenta una muestra es función de los electrones desapareados que contiene, de los ligandos que se unan al ión central, del número de coordinación de este y de si se da una situación de alto o de bajo spin. De esta forma los estudios de susceptibilidad magnética suponen contribuciones importantes en los estudios estructurales de los silicatos laminares (Neuzil and Kuzvart, 1.975) y todavía mayores en el caso de óxidos y oxhidróxidos de hierro. Los estudios de Jones & Beavers (1.963) Matsusaka y Sherman (1960), Prasad y Ghildyal (1968) y Mullink (1977) han demostrado que la susceptibilidad magnética que presentan los suelos depende, además de su composición, de la morfología y del tamaño de grano. Especial importancia tiene para los estudios de génesis la variación que experimenta la susceptibilidad de dos silicatos laminares cuando estos han sido sometidos a calentamiento.

1.5. Clasificación del suelo.

Una de las misiones de las ciencias de la naturaleza es ordenar los conocimientos adquiridos y agruparlos en sistemas. De este modo nacen las clasificaciones, las cuáles evolucionan al mismo tiempo que los conocimientos que les dan origen; esto es, las clasificaciones marcarán en un momento dado el nivel alcanzado por la Ciencia.

La Edafología ha tenido en los últimos años un rápido progreso, por lo que son numerosas y diversas las clasificaciones de suelos aparecidas.

En el siglo pasado, en Europa Occidental, se consideraba el suelo como una roca; por ello, las primeras clasificaciones con fundamento científico fueron geológico-petrográficas. Esta caracterización de los suelos dentro de una línea geológica, culmina en la clasificación de Fallou (1862).

En Rusia con una extensión considerablemente mayor que la europea occidental y con más diversidad climática Dokuchaiev inicia una clasificación de los suelos atendiendo al régimen climático en que se han desarrollado. Estas clasificaciones climáticas continuaron durante el presente siglo, y en ellas se

basa la antigua clasificación americana de Baldwin y col. (1938), en la que se dividen los suelos en tres grandes órdenes: zonales, intrazonales y azonales.

Otras clasificaciones importantes de la primera mitad de siglo son las que se apoyan sobre las propiedades químicas del suelo. Entre éstas, hay que citar la de Gedroiz (1929) basada en el estado del complejo de cambio, y la de Pallmann (1947) que basa la definición de las clases en el sentido del lavado y la de las órdenes en la naturaleza química de "filtro". Una variante de estas clasificaciones es la de Robinson (1949) basada en las características químicas y climáticas. El primer intento de establecer una clasificación de suelos en España se lleva a cabo por Huguet del Villar (1937).

Las modernas clasificaciones de suelos pueden enjuiciarse a partir de la sistemática de Kubiena (1953). Estas clasificaciones dan prioridad a los caracteres que traducen el proceso evolutivo frente a las causas externas de la evolución (Duchaufour, 1961). Sin embargo, hay que exceptuar la actual clasificación rusa en la que la base fundamental sigue siendo el medio climático y las condiciones ecológicas con preferencias sobre los procesos evolutivos. Como criterios de base más frecuentes empleados pueden citarse :

- a) Desarrollo del perfil
- b) Modo de alteración climática
- c) Tipo de materia orgánica
- d) Hidromorfía.

Estos criterios aislados, combinados entre sí, o bien puestos de manifiesto a través de características especiales de algunos horizontes, se emplean de manera distinta en las diversas clasificaciones. Por ejemplo, la hidromorfía tiene un sitio diferente en la jerarquía de los caracteres de unas clasificaciones respecto de otras. Basándose en ellas, Avery (1956) clasifica los suelos en dos grandes categorías: hidromorfos y no hidromorfos. De la misma forma, Kubiena (1935) y Mückenhausen (1954) dividen los suelos en: terrestres, semiterrestres y subacuáticos.

En 1956, Aubert y Duchaufour presentan un proyecto de clasificación en el VI Congreso de la Ciencia del Suelo, celebrado en París. Esta clasificación es revisada en 1963, 1965 y 1969 y se conoce como clasificación francesa.

La actual clasificación francesa agrupa las diferentes formaciones edáficas en doce grandes categorías denominadas clases, basándose en los criterios anteriormente expuestos. Las principales subdivisiones son: subclase, definida principalmente por

el microclima del suelo; grupo, definido por los caracteres de conjunto del perfil que traducen un producto genético determinado; subgrupo, definido por la intensidad de un proceso o por la manifestación de otro secundario.

Más tarde, en el VII Congreso Internacional de la Ciencia del suelo, celebrado en Madison (1960), el Departamento de Agricultura de EE.UU. dio a conocer la 7ª aproximación del sistema americano para la clasificación de suelos, revisada posteriormente en 1967 y que finalmente se ha impuesto en el mundo occidental.

La idea más original de esta clasificación es la definición de horizontes de diagnóstico y otros superficiales denominados epipedones, que permiten caracterizar y clasificar el perfil en unidades superiores u órdenes, salvo en el caso de los aridosoles (definidos por el clima) y de los vertisoles (definidos por la textura y naturaleza en la roca madre). Además de las órdenes son también categorías superiores de esta clasificación las subórdenes y los grandes grupos. Las categorías inferiores son los subgrupos, familias y series los cuales se recogen en el Soil Survey Staff (1967).

Los edafólogos rusos mostraron en el VIII Congreso Internacional de la Ciencia del Suelo (Bucarest, 1964)

una nueva puesta a punto de la clasificación inicial de Dokuchaiev. En ella se siguen teniendo en cuenta las condiciones ecológicas que presiden la formación del suelo antes antes que el proceso de evolución del mismo.

Finalmente, en los últimos años, se han desarrollado diversos métodos de taxonomía numérica de aplicación a la sistemática del suelo (Bridwell y col, 1964; Rayner, 1966; Norris, 1970).

1.6. Zonas de estudio.

Se han seleccionado dos zonas piloto, la primera se ubica en la loma de la Quiruela al este de la hoja topográfica 899 "Guadalcanal" y, la segunda en las proximidades del embalse de Cala en la hoja 940 "Castilbanco de los Arroyos".

Los suelos elegidos para el estudio en la loma de la Quiruela se sitúan en altitudes variables de 550 a 630 m. El sustrato geológico de esta formación son pizarras precámbricas de bajo grado de metamorfismo.

El relieve presenta fuertes ondulaciones con pendientes acusadas que llegan a escarpadas con valores que van del 8% hasta el 30%.

La zona presenta un sistema de fracturas de gran importancia que cruzan el área de estudio en dirección SE-NO. Los valles y relieves presentes son el producto del reciente encajamiento de la red de drenaje que, aunque no es de gran intensidad, es muy activa desde el punto de vista erosivo, fundamentalmente al tomar las líneas de máxima debilidad, como son las fracturas, por ejemplo. Por ello se observan tramos rectilíneos, característicos de red de drenaje tipo "bayoneta", aunque ésta no esté totalmente clara ni sea espectacular. Esta red, formada en su mayor parte por arroyos estacionales, converge en el río Onza.

La denominada Catena Serrano se sitúa en altitudes que van de 300 a 330 m. El sustrato geológico que da origen a los suelos son pizarras devónicas, pizarras mosqueadas y alternancias flyschoide de pizarras entre las que se interestratifican capas lenticulares de cuarcitas con espesores de centímetros.

El relieve de esta zona va de colinado a abrupto de tipo estructural, muy bien definido y perfectamente alineado según las direcciones de los pliegues, fruto de la intensa orogenia hertzínica que plegó y remodeló los materiales depositados y sedimentados en el Paleozóico.

La red de drenaje se encaja profundamente dando

formas estructurales y en "bayoneta" que convergen en el embalse de Cala.

La pendiente media de esta zona es del 6%, superando no obstante en algunos puntos el 15%.

1.6.1 Vegetación.

La vegetación que se desarrolla sobre los suelos de la catena de la Quiruela corresponde al dominio climácico *Quercion rotundifoliae*.

- Dominio climácico *Quercion rotundifoliae*.

Del bosque climax que corresponde a este dominio solo quedan algún *Quercus rotundifolia* (encina) y *Quercus suber* L. (alcornoque) aislados.

El matorral corresponde al *Cistion ladaniferi* y a la asociación *Genistetum-Cistetum ladaniferi*, el cual es un jaral formado por varias especies de *Cistus* tales como: *Phyllirea angustifolia* L., *Erica australis* L., *Erica arborea* L., *Lavandula pedunculata* Cav., etc.

Los pastos son poco abundantes y corresponden en su mayoría al *Helianthemion*, con *Vulpia dertornensis*, Volkart., *Plantago bellardi* All., *Rumex bucephalophorus*

L., etc.

En la etapa serial-matorral la asociación Genisteto-Cistetum ladaniferi comienza a ser rara y en su lugar entra la Cistetum populifolii, caracterizada por las especies Cistus populifolius L., Adenocarpus grandiflorus Boiss., Sarothamnus virgatus Webb., Cistus ladaniferus L., Erica arborea L., etc.

La vegetación correspondiente a los suelos de la catena de Serrano pertenece al dominio climácico Quercion rotundifoliae, subdominio Pireto-Quercetum suberetosum.

El bosque climax de este subdominio está prácticamente extinguido por la acción combinada de hombres y animales. Han persistido algunas encinas (*Quercus ilex* L.) y alcornoques (*Quercus suber* L.) de forma aislada.

El matorral corresponde al Cistion ladaniferi y a la asociación Genisteto-Cistetum ladaniferi, que es un jaral formado por muchas especies de Cistus, con *Phillyrea angustifolia* L., *Erica australis* L., *Lavandula stoechas* L., *Lavandula pedunculata* Cav., etc.

El pastizal natural corresponde al Helianthemium con *Vulpia dertornensis* (All.) Volkart., *Plantago bellardi*

All., Rumex bucephalophorus L., Trifolium cherleri L., Trifolium glomeratum L., etc.

1.6.2. El Clima

Para realizar el estudio climático de las zonas se han utilizado los datos de la estación meteorológica de TV en Guadalcanal, para la catena de la Quiruela, y del Pantano de Cala, para la catena de los Lagos del Serrano.

En las tablas 1.6.1 y 1.6.2 se recogen los datos de temperaturas (máximas, mínimas y medias) y precipitación anual, correspondiente al período 1969-1984 en la estación de "Guadalcanal TV", y 1967-1983 en la de "Pantano de Cala", los cuales se representan en el clima diagrama de Walter-Gausson.

En la zona representada por la estación de "Guadalcanal TV" se experimentan grandes contrastes en las temperaturas. Así, mientras en el mes más caluroso (Julio) se alcanzan temperaturas máximas medias del orden de 32°C, en el mes más frío (Enero) la media de las mínimas está próxima a los 0°C, existiendo años en los que dicha temperatura mínima decrece sensiblemente. Sin embargo, las temperaturas medias anuales experimentan pocas variaciones oscilando entre 17,7°C en 1967 (año más cálido) y 15,3°C en 1972 (año más frío).

Las precipitaciones evolucionan de forma contraria a como lo hacen las temperaturas. Los índices de precipitación anual tienen grandes variaciones de un año a otro, de hecho, mientras en algunos años las precipitaciones han estado próximas a los 1000 mm, en otros no se llega a 500 mm (420.1 mm en 1973, 426.8 mm en 1982 etc.). En esta irregularidad de las lluvias, distintos autores han querido observar ciclos alternantes (Cota y col., 1976), o variables (Menanteau, 1981).

La irregularidad en la distribución de las precipitaciones no sólo se da a lo largo de los años, sino también dentro de cada uno de ellos. En efecto, en la tabla 1.6.1 se resaltan dos períodos totalmente opuestos. El período lluvioso corresponde a los meses de Octubre a Marzo, con pluviosidades del orden de 100 mm mensuales. Este período comprende el 75% de las precipitaciones que tienen lugar durante todo el año. El período seco corresponde a los seis meses restantes, destacando los meses de Julio y Agosto por presentar precipitaciones nulas en la mayoría de los años.

Por tanto la zona se caracteriza por inviernos húmedos con exceso de agua y veranos secos con gran déficit. Esto viene reflejado por los índices de aridez de Martonne (57,6), Martonne y Cottmann (C.E.O.T.M.A.,

1984) ($i=30$), el índice de Emberger (1932) ($i=77,7$), y el de Dantin-Revenga (C.E.O.T.M.A., 1984) ($I=1,6$) que corresponde a zona húmeda, con un drenaje climático de 64,2 mm. Según Papadakis (1966) el clima de la zona se puede clasificar como TE_1 -Me (templado cálido, mediterráneo seco). Por la sistemática de Thornthwaite (1948), el área de estudio se puede clasificar como $B_1 B'_2 s_2 c'_2$ es decir, Húmedo I, Mesotérmico II con gran falta de agua en verano, y exceso en invierno. Estas condiciones climáticas son adecuadas para la rubefacción, siempre que el drenaje sea favorable. En los períodos húmedos se produce la liberación y movilización del hierro y su posterior oxidación y precipitación en las épocas secas.

En el área representada por la estación "Pantano de Cala" las temperaturas experimentan fuertes contrastes a lo largo del año, siendo la temperatura media del mes más frío (Enero) de $9,0^{\circ}\text{C}$ y la del mes más cálido (Julio) de $26,3^{\circ}\text{C}$. Sin embargo, este contraste es menor que en la zona de "Guadalcanal TV", puesto que la media de las mínimas para el mes de Enero (4.2°C) es superior, (en ningún mes se han alcanzado los 0°C) y las temperaturas máximas son algo superiores (34.7°C , en el mes de Julio).

La distribución de la pluviosidad, aun siendo irregular, lo es en menor grado que en la estación

anterior. Coincide el mes más frío con la mayor precipitación (112.8 mm), siendo el único mes que supera los 100 mm. Los meses más calurosos corresponden con los de menor precipitación (3.4 y 3.3 mm en Julio y Agosto, respectivamente) que es prácticamente 0 en algunos años.

De acuerdo con los datos de la tabla 1.6.2 el índice de aridez de Martonne tiene un valor de 26,4, y el de Martonne y Cottmann, 13,8. El índice de Emberger alcanza el valor de 58,8 y el del Dantin-Revenge, 2,3 que corresponde a zona semiárida. Según la sistemática de Papadakis, el área se clasifica con la nomenclatura SU-me (semicálido mediterráneo semiárido), correspondiendo un índice de 8 según la notación de Penman para evapotranspiración. De acuerdo con la clasificación climática de Thornthwaite la nomenclatura correspondiente a esta zona es C₁ B'₃ d c'₃, es decir, Seco, Mesotérmico III con exceso de agua en invierno y gran falta en verano. Las temperaturas más moderadas del área durante la época lluviosa favorecen los procesos edafogénicos, a pesar de todo, estos están limitados por la escasa precipitación del período caluroso. De todas formas, las condiciones climáticas pueden considerarse favorables para el proceso de la rubefacción, sobre todo en áreas de fácil drenaje, pudiéndose admitir con toda seguridad los años más lluviosos sin que suponga un retroceso en los más secos.

1.6.3. Suelos de las zonas de estudio.

PERFIL : Q-III

LOCALIZACION : Alto de la Quiruela, Alanís de la Sierra (Sevilla).

CLASIFICACION

-Soil Taxonomy(1985): Typic Rhodoxeralf.

POSICION FISIOGRAFICA : Ladera suave. Orientación NE

FORMA DEL TERRENO

CIRCUNDANTE : Clase 3 (Fuertemente ondulado).

PENDIENTE EN EL PERFIL: Clase 3 (Inclinado).

VEGETACION : Matorral de alta cobertura (~95%) y porte notable (~3 mts), constituido por elementos de las asociaciones Genisteto-Cistetum ladaniferi y Cistetum populifolii

Especie	Cobertura aproximada(*) (%)
Estrato arbóreo	1
Quercus suber	1
Estrato arbustivo	95
Erica australis	30
Cistus ladanifer	20
Genista hirsuta	15
Cistus populifolius	10
Rosmarinus officinalis	10
Lavandula stoechas	5
-subsp. sampaiana	
-subsp. stoechas	
Arbutus unedo	5
Teucrium fruticans	1
Erica umbellata	1
Daphne gnidium	<1
Estrato herbáceo	Ausente

(*) Cobertura lineal en 20 mts.

MATERIAL ORIGINAL : Pizarras precámbricas en distinto grado de alteración.

DRENAJE : Clase 4 (Bien drenado).

CONDICIONES DE HUMEDAD : Húmedo por debajo de 40 cm.

PEDREGOSIDAD : Clase 1 (Moderadamente pedregoso).

AFLORAMIENTOS ROCOSOS : Clase 0 (Muy poco rocoso).

EVIDENCIAS DE EROSION : No se aprecian.

INFLUENCIA ANTROPICA : No se aprecia.

HORIZ.	PROF.	DESCRIPCION
Ah	0-10	Pardo intenso (7.5YR4/6), en húmedo y pardo claro (7.5YR6/4) en seco; franco; estructura en bloques subangulares medios, moderadamente desarrollada; ligeramente duro en seco, friable en húmedo, ligeramente plástico y ligeramente adherente en mojado; no calcáreo; pocos fragmentos de roca tamaño grava, angulosos; abundantes poros medios, finos y muy finos; abundantes raíces finas y muy finas, pocas medias; actividad biológica alta (insectos); límite neto y plano; pH 5,0 (muy fuertemente ácido).
E	10-30/50	Pardo amarillento claro (10YR6/4), en húmedo y pardo muy pálido (10YR7/4), en seco; frecuentes motas pardo intenso (7.5YR5/6), en húmedo; franco; estructura en bloques subangulares medios, moderadamente desarrollada; ligeramente duro en seco; friable en húmedo, ligeramente plástico y ligeramente adherente en mojado; no calcáreo; frecuentes poros medios y finos; pocas raíces finas y muy finas; actividad biológica escasa;

límite neto e irregular; pH 4,6
(muy fuertemente ácido).

Bt 30/50-80

Rojo(2.5YR3/6), en húmedo, rojo
(2.5YR4/6), en seco; franco-
arcilloso; estructura en bloques
subangulares medios a finos, muy
fuerte; duro en seco, firme en
húmedo, plástico y adherente en
mojado; no calcáreo; muy pocos
poros medios, radicales; muy
pocas raíces medias; actividad
biológica muy escasa; límite
gradual y ondulado; pH 4,5 (muy
fuertemente ácido).

BC 80-100

Predominan los fragmentos de roca
madre alterada de color pardo
amarillento claro (2.5Y6/4) en
húmedo, con recubrimiento rojo
amarillento (5YR5/6) en húmedo;
tierra fina rojo amarillenta
(5YR4/6) en húmedo y amarillo
rojiza (7.5YR6/6), en seco; franco-
arcilloso; fragmentos laminares muy
firmes en húmedo; muy pocos poros
finos; sin raíces; actividad
biológica nula; límite gradual y
plano; pH 4,4 (extremadamente
ácido).

R 100-+

Roca madre continua, con
fisuras y alteración no edáfica;
Gris (2.5Y 6/0), en húmedo;
extremadamente firme en húmedo; no
se observan poros ni raíces.

PERFIL : Q-I

LOCALIZACION : Alto de la Quiruela, Alanís de la Sierra (Sevilla).

CLASIFICACION

-Soil Taxonomy(1975): Lithic Distric Xerortent

POSICION FISIOGRAFICA : Ladera abrupta. Orientación SE(solana).

FORMA DEL TERRENO CIRCUNDANTE : Clase 4 (Colinado).

PENDIENTE EN EL PERFIL: Clase 5 (Escarpado).

VEGETACION : Matorral de Cistus ladanifer, alta cobertura.

Especie Cobertura aproximada(*) (%)

Cistus ladanifer	95
Lavandula stoechas	1

(*)Cobertura lineal en 20 mts.

MATERIAL ORIGINAL : Pizarras devónicas alteradas, con buzamiento casi vertical.

DRENAJE : Clase 6 (Excesivamente drenado).

CONDICIONES DE HUMEDAD : Seco, todo el perfil.

PEDREGOSIDAD : Clase 3 (Muy pedregoso).

AFLORAMIENTOS ROCOSOS: Clase 1 (Moderadamente rocoso).

EVIDENCIAS DE EROSION: Erosión hídrica severa, de tipo laminar.

INFLUENCIA ANTROPICA : Hay evidencias de incendios recientes.

HORIZ.	PROF.	DESCRIPCION
Ah	0-5/10	Pardo oscuro (10YR3/3) en húmedo, pardo amarillento oscuro (10YR4/4) en seco; textura; estructura en

bloques subangulares medios,
moderadamente desarrollada
ligeramente duro en seco, friable
en húmedo, ligeramente plástico y
ligeramente adherente en mojado; no
calcáreo; abundantes fragmentos de
roca tamaño grava y piedra,
angulosos; frecuentes poros finos y
muy finos; frecuentes raíces
medias, finas y muy finas;
actividad biológica moderada
(hormigas); límite neto e
interrumpido; pH 5,2 (fuertemente
ácido).

R

5/10-+

Roca madre (pizarra) en fase de
alteración, con numerosas fisuras
que siguen los planos de
exfoliación. A efectos de
clasificación no puede considerarse
contacto lítico, pues el espaciado
medio entre las fisuras no supera
los 10 cm.

PERFIL : Q-II

LOCALIZACION : Alto de la Quiruela, Alanís de la Sierra (Sevilla).

CLASIFICACION

-Soil Taxonomy(1975): Lithic-Ultic Haploxeralf

POSICION FISIOGRAFICA : Ladera. Orientación Oeste.

FORMA DEL TERRENO CIRCUNDANTE : Clase 4 (Colinado).

PENDIENTE EN EL PERFIL: Clase 4 (Moderadamente escarpado).

VEGETACION : Matorral de alta densidad y cobertura. <====

Estrato/Especie Cobertura aproximada(*) (%)

Estrato arbóreo Ausente

Estrato arbustivo	80
Cistus ladanifer	40
Erica australis	20
Rosmarinus officinalis	10
Erica umbellata	5
Genista hirsuta	1
Lavandula stoechas	1
Estrato herbáceo	Ausente

(*)Cobertura lineal en 20 mts.

MATERIAL ORIGINAL :Pizarras precámbricas alteradas.

DRENAJE : Clase 6 (Excesivamente drenado).

CONDICIONES DE HUMEDAD : Seco, todo el perfil.

PEDREGOSIDAD : Clase 3 (Muy pedregoso), en superficie.

AFLORAMIENTOS ROCOSOS : Clase 1 (Moderadamente rocoso).
 EVIDENCIAS DE EROSION : Hídrica, laminar, moderada.
 INFLUENCIA ANTROPICA : Escasa.

HORIZ.	PROF.	DESCRIPCION
Ah	0-10	Pardo intenso(7.5YR4/6) en húmedo, pardo(7.5YR5/4) en seco; franco arenoso; estructura en bloques subangulares finos, débilmente desarrollada; blando en seco, friable en húmedo, no plástico y no adherente en mojado; no calcáreo; abundantes fragmentos angulosos de pizarra de 3 a 15 cm constituyendo más del 50% del volumen, frecuentes poros gruesos, finos y muy finos; abundantes raíces finas y muy finas, pocas medias; actividad biológica moderada (insectos); límite neto y plano; pH 4,4 (extremadamente ácido).
AB	10-20	Rojo amarillento (7.5YR5/8) en húmedo y rojo amarillento (7.5YR7/8), en seco; franco; estructura prismática media, moderadamente desarrollada; ligeramente duro en seco, friable en húmedo, ligeramente plástico y ligeramente adherente en mojado; no calcáreo; pocos fragmentos de roca; frecuentes poros finos, pocos medios; frecuentes raíces medias y finas; actividad biológica escasa; límite gradual y plano; pH 4,3 (extremadamente ácido).
Bt	20-45	Rojo (2.5YR4/8) en húmedo, rojo claro (2.5YR6/8) en seco; franco-arcilloso; estructura prismática fina, fuertemente desarrollada; duro en seco, firme en húmedo, plástico y adherente en mojado; no calcáreo; algunos fragmentos de roca pocos poros finos y muy finos; sin raíces; actividad biológica escasa; límite neto e interumpido;

pH 4,4 (extremadamente ácido).

R 45-+

Roca madre continua, con algunas fisuras espaciadas más de 10 cm, por término medio y signos de alteración; pardo amarillento (10YR5/6) en húmedo, pardo amarillento (10YR6/6) en seco; frecuentes motas rojo-amarillentas (5YR5/8); muy duro en seco; sin raíces.

PERFIL : VI

LOCALIZACION : Carretera El Ronquillo-Lagos del Serrano. El Ronquillo (Sevilla).

CLASIFICACION

-Soil Taxonomy(1985): Haploxeralf

POSICION FISIOGRAFICA : Depresión en pendiente cóncava.

FORMA DEL TERRENO

CIRCUNDANTE : Clase 2 (Ondulado).

PENDIENTE EN EL PERFIL: Clase 1 (Llano o casi llano).

VEGETACION

: Dehesa aclarada de *Quercus rotundifolia*, con pastizal muy denso de gramíneas heníferas, acompañadas por *Mentha pulegium*.

Cobertura aproximada (%)

Estrato arbóreo:	20
<i>Quercus rotundifolia</i>	20
Estrato arbustivo:	Ausente
Estrato herbáceo :	100
Gramineas (varias spp.)	95
<i>Mentha pulegium</i>	5
<i>Centaurea</i> spp.	< 1
<i>Hypericum</i> sp.	< 1

MATERIAL ORIGINAL : Pizarras mosqueadas devónicas con cuarcitas.

DRENAJE : Clase 3 (Moderadamente bien drenado).

CONDICIONES DE HUMEDAD : Algo húmedo por debajo de 30 cm.

PEDREGOSIDAD : Clase 1 (Moderadamente pedregoso).

AFLORAMIENTOS ROCOSOS : Clase 0 (Muy poco rocoso).

EVIDENCIAS DE EROSION : Nula. Zona de deposición.

INFLUENCIA ANTROPICA : No se aprecia.

HORIZ.	PROF.	DESCRIPCION
Ah	0-10	Pardo oscuro (7.5YR4/4), en húmedo y pardo intenso (7.5YR6/4), en seco; franco; estructura en bloques subangulares medios, fuerte; duro en seco, friable en húmedo, ligeramente plástico y ligeramente adherente en mojado; no calcáreo; abundantes poros finos y muy finos; abundantes raíces finas y muy finas, muy pocas medias; actividad biológica alta (insectos); límite neto e irregular; pH 5,7 (moderadamente ácido).
2A	10-25	Pardo oscuro (7.5YR3.5/2), en húmedo, pardo (10YR5/3), en seco; franco-arcilloso; estructura en bloques subangulares medios, fuerte; duro en seco, friable en húmedo, plástico y adherente en mojado; frecuentes poros finos y muy finos; frecuentes raíces finas y muy finas; límite gradual y plano; pH 5.4 (fuertemente ácido).
2Bt	25-60	Pardo rojizo oscuro (5YR3/3) en húmedo, pardo (7.5YR5/4) en seco; franco-arcilloso; estructura en bloques subangulares medios, fuerte; duro en seco, firme en húmedo, muy plástico y muy adherente en mojado; se observan cutanes; pocos poros finos y muy finos; pocas raíces finas; pocos fragmentos de cuarcita; límite gradual y plano; pH 5,5 (fuertemente ácido).
2BC	60-150	Pardo amarillento (10YR4/4) en húmedo, pardo amarillento claro (10YR6/4) en seco; franco; estructura en bloques subangulares finos, moderada; friable en húmedo,

ligeramente plástico y ligeramente adherente en mojado; pocos poros finos; no se observan raíces; frecuentes fragmentos de pizarra mosqueada y cuarcita, de tamaño grava y piedra; límite neto y plano; pH 5,6 (moderadamente ácido).

2R

150-+

Roca madre continua, constituida por pizarra mosqueada, dominante, y cuarcitas.

PERFIL : IV

LOCALIZACION : Carretera El Ronquillo-Lagos del Serrano. El Ronquillo (Sevilla).

CLASIFICACION
 -Soil Taxonomy (1985): Lithic Xerorthent

POSICION FISIOGRAFICA : Pendiente convexa.

FORMA DEL TERRENO CIRCUNDANTE : Clase 2 (Ondulado).

PENDIENTE EN EL PERFIL: Clase 3 (Inclinado).

VEGETACION : Matorral de alta cobertura y porte notable (~2m.), correspondiente a la asociación Genisteto-Cistetum ladaniferi. Pastizal ausente. Suelo cubierto totalmente por hojarasca de Cistus ladanifer.

Estrato/especie	Cobertura aproximada (%)
Estrato arbóreo:	1
<i>Quercus rotundifolia</i>	1
Estrato arbustivo:	95
<i>Cistus ladanifer</i>	80
<i>Genista hirsuta</i>	15
<i>Lavandula stoechas</i>	1
Estrato herbáceo :	Ausente

MATERIAL ORIGINAL : Pizarras mosqueadas devónicas con cuarcitas.

DRENAJE : Clase 6 (Excesivamente drenado).

CONDICIONES DE HUMEDAD: Seco, todo el perfil.

PEDREGOSIDAD : Clase 2 (Pedregoso).

AFLORAMIENTOS ROCOSOS : Clase 1 (Moderadamente rocoso).

EVIDENCIAS DE EROSION : Hídrica, moderada, laminar.

INFLUENCIA ANTROPICA : Hay evidencias de incendios recientes.

HORIZ.	PROF.	DESCRIPCION
Ah	0-10	Pardo rojizo oscuro (5YR3/3), en húmedo y pardo rojizo (5YR5/3), en seco; franco-arenoso; estructura en bloques subangulares medios, fuerte; ligeramente duro en seco, muy friable en húmedo, ligeramente plástico y ligeramente adherente en mojado; no calcáreo; abundantes poros finos y muy finos; abundantes raíces finas y muy finas, pocas medias; frecuentes fragmentos rocosos de tamaño piedra y grava, predominantemente angulosos; actividad biológica moderada; límite brusco e irregular; pH 5,1 (fuertemente ácido).
R	10-+	Roca madre continua, constituida por pizarra mosqueada. Se observan algunas fisuras, separadas más de 10 cm, por término medio.

PERFIL : V

LOCALIZACION : Carretera El Ronquillo-Lagos del Serrano. El Ronquillo (Sevilla).

CLASIFICACION
 -Soil Taxonomy(1985): Dystric Xerochrept

POSICION FISIOGRAFICA : Pendiente convexa.

FORMA DEL TERRENO CIRCUNDANTE : Clase 2 (Ondulado).

PENDIENTE EN EL PERFIL: Clase 1 (Suavemente inclinado).

VEGETACION : Encinar moderadamente conservado, con matorral denso de porte elevado (2,5 m).

Cobertura aproximada (%)

Estrato arbóreo:	20	
Quercus rotundifolia		20
Estrato arbustivo:	70	
Cistus ladanifer		45
Myrtus communis		15
Phlomis pupurea		5
Cistus salvifolius		1
Genista hirsuta		1
Phyllirea angustifolia		1
Lavandula stoechas stoechas		1
Helichrysum stoechas		<1
Estrato herbáceo :	50	
Centaurea melitensis		35
Gramineas (varias spp.)		10
Malva silvestris		5
Centaurium eritraea		<1

MATERIAL ORIGINAL : Pizarras devónicas, con cuarcitas.

DRENAJE : Clase 4 (Bien drenado).

CONDICIONES DE HUMEDAD : Seco, todo el perfil.

PEDREGOSIDAD : Clase 1 (Moderadamente pedregoso).

AFLORAMIENTOS ROCOSOS : Clase 0 (Muy poco rocoso).

EVIDENCIAS DE EROSION : Hídrica, laminar, ligera.

INFLUENCIA ANTROPICA : No se aprecia.

HORIZ.	PROF.	DESCRIPCION
Ah	0-10	Pardo oscuro (5YR3/4), en húmedo y pardo claro (7.5YR6/4), en seco; franco-limoso; estructura en bloques subangulares, de medios a gruesos, fuerte; ligeramente duro en seco, friable en húmedo, no plástico y no adherente en mojado; no calcáreo; frecuentes fragmentos rocosos de tamaño grava, angulosos; abundantes poros finos, muy finos, frecuentes medios; abundantes raíces finas, muy finas, y medias; actividad biológica alta (insectos); límite neto y plano; pH 5,1 (fuertemente ácido).
B	10-30	Rojo amarillento (5YR4/6), en húmedo y pardo claro (7.5Y6/4) en seco; franco-limoso; estructura en bloques subangulares medios, fuerte; ligeramente duro en seco, friable en húmedo, ligeramente plástico y ligeramente adherente en mojado; muy pocos poros finos y muy finos; no se observan raíces; frecuentes fragmentos de roca alterada, tamaño grava, predominantemente angulosos; límite gradual y plano; pH 4,7 (muy fuertemente ácido).
BC	30-55	Rojo amarillento (5YR5/8) en húmedo, amarillo rojizo (7.5YR5/4), en seco; franco-limoso; estructura en bloques subangulares medios, fuerte; ligeramente duro en seco,

friable en húmedo, ligeramente plástico y ligeramente adherente en mojado; muy pocos muy finos; no se observan raíces; abundantes fragmentos, tamaño grava y piedra, de roca alterada; límite gradual y plano; pH()

- C 55-90 Pizarra mosqueada muy alterada y fragmentada, abigarrada; pardo rojiza (5YR6/6) y negra (2.5Y2.5/0) en húmedo, amarillo rojiza (5YR6/6) y gris muy oscura (2.5Y3/0) en seco; no se observan poros ni raíces; límite gradual e irregular.
- R 90-+ Roca madre (pizarra mosqueada) continua; gris muy oscuro a negro (2.5Y2.5/0) en húmedo, gris muy oscuro (2.5Y3/0) en seco.

PERFIL : VII

LOCALIZACION : Carretera El Ronquillo-Lagos del Serrano. El Ronquillo (Sevilla).

CLASIFICACION

-Soil Taxonomy(1985): Ultic Palexeralf

POSICION FISIOGRAFICA : Pendiente cóncava.

FORMA DEL TERRENO

CIRCUNDANTE : Clase 2 (Ondulado).

PENDIENTE EN EL PERFIL: Clase 1 (Suavemente inclinado).

VEGETACION

: Matorral de alta densidad y porte arbustivo (hasta 2.5 m. de altura), dominado por elementos del Genisto-Cistetum ladaniferi.

Estrato/especie Cobertura aproximada (%)

Estrato arbóreo: Ausente

Estrato arbustivo: 80

Cistus ladanifer	60
Genista hirsuta	5
Ulex eriocladus	5
Lavandula stoechas stoechas	10
Helichrysum stoechas	1

Estrato herbáceo : 30

-Pastizal agostado de gramíneas y compuestas cubriendo un 25-30% de la superficie. Las especies principales que lo componen son:

Centaurea melitensis	+++
Crepis capilaris	+
Briza maxima	+

Tolpis barbata	+
Leontodon sp.	+
Gastridium ventricosum	++
Agrostis pourretii	++
Plantago coronopus	+
Colostephus sp.	+
Linum bienne	+
Centaurium maritimum	+
Lofia gallica	+

-Asphodelus aestivus <1

MATERIAL ORIGINAL : Pizarras devónicas y algunas cuarcitas.

DRENAJE : Clase 4 (Bien drenado).

CONDICIONES DE HUMEDAD : Seco, todo el perfil.

PEDREGOSIDAD : Clase 2 (Pedregoso).

AFLORAMIENTOS ROCOSOS : Clase 1 (Moderadamente rocoso).

EVIDENCIAS DE EROSION : Hídrica, laminar, ligera.

INFLUENCIA ANTROPICA : No se aprecia.

HORIZ.	PROF.	DESCRIPCION
Ah	0-10	Pardo rojizo oscuro (5YR3/4), en húmedo y pardo (7.5YR5/4) en seco; franco; estructura en bloques subangulares, finos, débil; ligeramente duro en seco, friable a firme en húmedo, ligeramente plástico y no adherente en mojado; no calcáreo; pocos fragmentos rocosos, de tamaño grava y piedra, angulosos; abundantes poros finos, muy finos y medios; abundantes raíces finas, muy finas, y medias; actividad biológica alta (insectos); límite neto y plano; pH 5,6 (moderadamente ácido).
AB	10-20	Rojo amarillento (5YR5/6), en húmedo y amarillo rojizo (5YR7/6) en seco; franco; estructura en

bloques subangulares medios, fuerte; duro en seco, friable en húmedo, plástico y adherente en mojado; no calcáreo; pocos fragmentos de roca alterada, tamaño grava y piedra, angulosos; frecuentes poros finos y muy finos; frecuentes raíces muy finas; actividad biológica moderada; límite neto e irregular; pH 5,2 (fuertemente ácido).

Bt1 20-28

Rojo (2.5YR4/6) en húmedo, rojo claro (2.5YR6/8), en seco; arcilloso; estructura en bloques subangulares medios, fuerte; ligeramente duro en seco, friable en húmedo, plástico y adherente en mojado; pocos poros finos; no se observan raíces; límite neto y ondulado; pH 4,6 (muy fuertemente ácido).

Bt2 28-55

Rojo (10R4/6) en húmedo, rojo (10R5/8) en seco; arcilloso; frecuentes manchas medias, destacadas rojas (2.5YR4/6) en húmedo, rojo claro (2.5YR6/8) en seco; estructura en bloques subangulares medios, muy fuerte; ligeramente duro en seco, friable en húmedo, muy plástico y muy adherente en mojado; no se observan poros ni raíces; límite gradual y plano; pH 4,7 (muy fuertemente ácida).

BC 55-70

Rojo (10R4/6) en húmedo y rojo (10R5/8) en seco; muchas manchas (ocupando el 50% de la masa del suelo) rojas (2.5YR4/6) y grises (2.5Y6/0) en húmedo, rojo claro (2.5YR6/8) y blanco (2.5Y8/0), respectivamente, en seco; arcilloso; estructura en bloques subangulares medios, moderadamente fuerte; muy duro en seco, friable en húmedo, muy plástico y muy adherente en mojado; algunos fragmentos de roca alterada; no se observan poros ni raíces; límite

gradual y plano; pH 4,6 (muy fuertemente ácida)

C 70-75

Roca madre fragmentada y alterada; tierra fina franco-arcillosa; gris (2.5Y6/0) en húmedo, blanco-grisáceo (2.5Y8/0) en seco; tierra fina arcillosa; sin estructura (masiva); pH 4,7 (muy fuertemente ácida)

R 75-+

Pizarra mosqueada continua gris muy oscuro a negro (2.5Y2.5/0) en húmedo, gris muy oscuro (2.5Y3/0) en seco.

II. METODOS EXPERIMENTALES

2.1. Métodos de campo.

2.1.1. Elección de las catenas.

Se hizo un estudio general de la zona por fotointerpretación con fotografías aéreas a escala 1:30.000 que permitió la localización de las áreas piloto adecuadas para la realización del estudio. En base a una densa red de sondeos se seleccionaron dos catenas que corresponden a sendas áreas piloto. Las catenas seleccionadas suponen la toma y el estudio posterior de 7 perfiles de suelo. En cada perfil se hizo, además, un muestreo de material original a partir del horizonte C en intervalos de 20 cm.

2.1.2. Descripción morfológica.

Para la descripción y designación de los horizontes de los perfiles de suelos se siguen las normas recogidas en la guía de la FAO (1968). Dentro de cada horizonte se reconocen las siguientes propiedades morfológicas:

profundidad del horizonte, color en húmedo y seco (Munsell, 1954), textura, estructura, consistencia en seco, húmedo y mojado, nódulos o concrecciones, contenido y tamaño de las raíces, actividad biológica, reacción, y finalmente, naturaleza del límite del horizonte subyacente.

2.2. Métodos preparatorios.

2.2.1. Preparación de muestras.

Las muestras de diferentes horizontes se secaron al aire, se desmenuzaron y se tamizaron por malla de dos mm.

2.2.2. Eliminación de materia orgánica.

Para proceder al análisis granulométrico es necesario partir de muestras exentas de materia orgánica. Para ello se procede de la siguiente forma: se tratan de 150 a 200 gr. de cada muestra con agua oxigenada al 6% en vasos altos de 1 l. El ataque se realiza en baño maría, llevándose a cabo tantos tratamientos como sea necesario hasta que el líquido sobrenadante quede claro.

2.3. Determinaciones generales.

2.3.1. Análisis granulométrico.

Se determinaron las distintas fracciones granulométricas siguiendo el método del pignómetro de cadena (de Leenheer, Van Ruymbeke y Maes, 1955). Este método se basa en la diferente velocidad de sedimentación para una partícula de tamaño determinado, que viene dada por la ley de Stokes.

Como dispersante se ha empleado Calgón (10 cc. de solución conteniendo 37,7 g de hexametáfosfato sódico y 7,49 g de carbonato sódico por litro). Se ha utilizado agitador de volteo con velocidad de 70 r.p.m. durante 8 horas. La arena fina se ha separado por decantación, una vez obtenidas las fracciones limo y arcilla.

Las partículas se clasifican de acuerdo con la escala internacional de la ciencia del suelo, de la siguiente forma:

Arcilla	< 2u
Limo	2-20u
Arena fina	20-200u
Arena gruesa	200-2000u

2.3.2 Acidez.

Se determina con pH-metro en pasta de suelo saturada en agua. (Hernando y Sanchez Conde, 1954).

2.3.3. Materia orgánica.

La determinación se llevó a cabo siguiendo el método Walkey y Black modificado.

El porcentaje de carbono orgánico se obtiene por oxidación húmeda, añadiendo a la muestra de suelo una cantidad conocida de solución 1M de dicromato potásico que oxida la materia orgánica presente, valorando el exceso de dicromato con sal de Mohr (solución 0,5 M de sulfato ferroso amónico), como indicador se usa la difenilamina.

El porcentaje de materia orgánica se obtiene multiplicando el contenido de carbono por el factor empírico 1,724.

2.3.4. Nitrógeno.

Se sigue el método de Kjeldahl modificado (Duchaufour, 1975). La muestra se trata con H_2SO_4 , K_2SO_4 , $CuSO_4$ y selenio.

Después del ataque, se enfría el contenido del matraz por adición de agua destilada, a continuación se traslada a un matraz de 100 ml. filtrando previamente y se enrrasa. Una parte de esta disolución se traslada al micro-Kjeldahl, recogiénose el destilado sobre ácido sulfúrico N/10 y utilizando rojo de metilo como indicador.

1 ml. de ácido sulfúrico N/10 corresponde a 1,4 mg de nitrógeno.

2.3.5 Cambio iónico, capacidad de intercambio catiónico.

Se siguió el método de Shollemberg y Simon (1945); el suelo se saturó en amonio por medio de una solución de acetato amónico a pH 7,1 a través de columnas de percolación durante 24 h. Una vez saturado el NH^{4+} el suelo se lava dos veces con agua y tres con alcohol etílico para eliminar el exceso de acetato amónico.

En un gramo de suelo, se determina el NH^{4+} adsorvido por destilación en micro-Kjeldahl, expresándose el resultado en miliequivalentes por 100 gr.

En los líquidos del percolado se determinan Na y K

por fotometría de llama y Ca y Mg por absorción atómica (Pelloux y col, 1971).

2.4. Métodos de separación

2.4.1. Extracción de la fracción arcilla.

La separación de la fracción arcilla se realizó por sedimentación, aplicando la ley de Stokes, según la cual la velocidad de sedimentación de una partícula de 2μ es de 1.25 cm/h. Se procedió a sucesivas extracciones, por sifonado hasta los 10 cm. de profundidad cada 8h. después de la agitación, hasta que el líquido sobrenadante a esa profundidad ha quedado claro. Las sucesivas extracciones se floccularon por adición de $MgCl_2$, procediéndose a continuación por diálisis a la eliminación de cloruros y secando posteriormente al aire.

2.4.2. Separación de compuestos ferromagnéticos del suelo.

Se ha realizado por el sistema de plano inclinado vibratorio en campo magnético.

El sistema utilizado ha estado formado por un tubo de vidrio de 5 cm de diámetro y de 60 cm. de longitud, con un ángulo de inclinación vertical de 30°, colocado en un dispositivo vibrador con una frecuencia de 10 c/s. El campo magnético se produce sobre un núcleo de hierro perpendicular al eje del tubo con una bobina de 10.000 espiras circulando una corriente de 0,2 A. El suelo se hace circular en adiciones de 4 g, pasándolo un total de 5 veces. fig.8.

2.5. Métodos de extracción.

2.5.1. Amorfos.

Se extrajeron utilizando el método de McKeage (1966) operando de la siguiente forma: se pesa 1 g de muestra, se coloca en un tubo de plástico de 50 cc y se añaden 40 ml de solución extractante (oxalato-oxálico a pH 3). Las muestras se colocan en un agitador mecánico durante 4 horas en oscuridad; posteriormente se filtra en un papel Watman nº 40.

La solución extractante se preparó con:

28,4 g de $(\text{NH}_4)_2 \text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y 18 g de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ por litro.

Se toma una alícuota de 10 ml de la solución

extraída y se lleva a 250 ml en caso de existir materia orgánica se añade 1 ml de una mezcla preparada de 10 ml. de HNO_3 y 5 ml de H_2SO_4 . Estas soluciones se calientan sin llegar a ebullición. El hierro se determina por espectrofotometría de absorción atómica, utilizando un espectrofotómetro de A.A. Perkin Elmer 703.

2.5.2. Hierro, aluminio y manganeso libres.

Las muestras de las cuales se ha extraído el hierro amorfo se lavan, secan y se pesa 0,25 g colocándose en un cristizador en el que se le añaden 100 ml. de solución oxalato-oxálico a pH 4,25. La suspensión se expone a la radiación ultravioleta de una lamara de vapor de mercurio de 250 w, agitando continuamente. Una vez extraídos el hierro, aluminio y manganeso se filtra por un papel de filtro Watman nº40, sobre matraces de 250 ml. de la muestra total se pipretean 10 ml. pasando a otro matraz de 10 ml y enrasando con agua destilada. El Fe_E, Al_E y Mn_E así como el Mg extraído se determinan por expectrofotometría de absorción atómica. Esta determinación corresponde a los denominados hierro libre cristalino (Fe_E) y aluminio, manganeso y magnesio libres (Al_E, Mn_E, Mg_E).

Sobre otra parte del suelo se ha llevado a cabo la extracción de hierro libre siguiendo el método de Mehra Jackson (1961). El agente extractante es una solución de

ditionito-citrato-bicarbonato. Se pesa 1 g de muestra y se añaden 40 ml de citrato sódico 0,3 N y 5 ml de bicarbonato sódico 1 N, se pone a calentar en baño de agua a temperatura de 75-80°C agregándose 1 g de ditionito sódico, agitando rápidamente, dejando en baño de agua a 80°C durante 15 minutos, se centrifuga y se recoge en matraces de 250 ml. Esta extracción se repite varias veces y, al finalizar, se añaden 40 ml de sulfato magnésico 0,1 N. Determinándose el hierro por absorción atómica.

2.5.3. Fe_{cl}, Al_{cl} y Mg_{cl}.

Una vez extraído el hierro libre (método de Endredy), las muestras lavadas y secas se tratan con solución 4 N de HCl a 80°C durante una hora, filtrándose a continuación y determinándose en la solución Fe, Al y Mg por espectrofotometría de absorción atómica. Este tratamiento extrae el hierro, aluminio y magnesio de las cloritas y minerales en vías de alteración así como, algún resto de hematites bien cristalizada que hubiera podido permanecer tras el tratamiento Endredy.

2.5.4. Determinación del Fe_x y Al_x.

Las muestras tratadas anteriormente usando el

método Endredy se lavan y se secan, calentándose a continuación a 450°C durante 3 horas. Una vez frías, se tratan con solución 4 N de HCl a 80°C durante 30 min. filtrándose y enrasándose a 250 ml. En la solución se determina Fe y Al por espectrofotometría de absorción atómica.

2.6. Determinaciones analíticas.

2.6.1. Análisis químico.

Se utiliza el método de ataque triácido, procediéndose de la siguiente forma:

Se pesan 0,25 g. de muestra seca a 110°C y molida, se coloca en una cápsula de platino, añadiendo 5 ml de HNO₃ (1+4), 5 ml de HClO₄ (1+4) y 10 ml de HCl se deja en reposo unos 15 minutos. Posteriormente se coloca en planchas al calor, con objeto de eliminar la sílice, las cápsulas se dejan enfriar nuevamente para añadir 5 ml de perclórico y colocarla de nuevo en la placa calefactora. Una vez que se ha conseguido eliminar totalmente la sílice, se ataca con 1 ml de HCl y agua destilada hasta conseguir una solución totalmente transparente. Se filtra en papel Watman nº 40 sobre matraces aforados de 250 ml. se enrasa y se diluye a solución a 1:10. El Fe, Al, Mn, Ca, Mg, etc. se determinan en un espectrofotómetro de absorción atómica y Na y K se

cuantifican por fotometría de llama.

2.7. Métodos de difracción, reflexión y absorción fotónica y electrónica.

2.7.1. Estudio por difracción de rayos X.

Se utilizó un difractómetro Philips PW 1010, con registrador PR 2210 y goniómetro PW 1052/25. Para los diagramas realizados sobre suelos naturales o arcillas provenientes de los mismos, se empleó radiación $\text{CuK}\alpha$ y filtro de níquel trabajando a 36 Kv de tensión y 20 mA. Se usó un colimador de diferencia de 1° y rendija de diferencia y recepción de $0,1^\circ$ y 1° respectivamente, con una velocidad de goniómetro de $1^\circ/\text{minuto}$ y velocidad de papel de 400 mm/hora, usándose factor de escala variable según la muestra de 8 a 64.

Para el estudio de las fracciones retenidas por campos magnéticos y para las muestras enriquecidas en óxidos de hierro se trabajó con radiación $\text{CrK}\alpha$.

2.7.1.1. Diagramas de polvo.

Se realizaron colocando la muestra sobre un portamuestras de aluminio con una pseudocompactación con papel de filtro con objeto de conseguir una orientación

al azar. Se hicieron diagramas de polvo de la fracción arcilla, suelo y pizarras.

Para la interpretación de los difractogramas se hizo uso de las tablas contenidas en Brown (1972), Brindley y Brown (1980), fichas A.S.T.M. (1966) etc.

A fin de alcanzar una idea semicuantitativa de la composición mineralógica determinada por rayos X se han tenido en cuenta los distintos poderes reflectantes de los minerales más frecuentes en los suelos.

Poderes reflectantes de los minerales presentes en los suelos.

Mineral	d(hkl)	Poder reflectante
Clorita	14.10	2.0
Moscovita	10.10	0.3
Ilita	10.10	0.5
Caolinita	7.10	1.0
Cuarzo	3.34	2.0

2.7.1.2. Agregados orientados.

Con este método se consigue que las partículas de arcilla se sitúen paralelas a sus planos basales.

Se trabajó con muestras saturadas previamente en Mg^{2+} y colocadas en suspensión acuosa, tomando con una espátula plana una alicuota y estirándola sobre un portaobjetos dejándolo secar a temperatura ambiente.

Sobre los agregados orientados se efectuaron varios tratamientos cuya finalidad es la diferenciación de los distintos minerales de la arcilla, etilenglicol, calentamientos, dimetilsulfóxido, metilformamida (Pascual, 1.978; Pérez Rodríguez, Pascual et al, 1.980).

2.7.1.3. Difractogramas sobre micromuestras.

Las muestras que se utilizaron para su examen en scanning de barrido y microsonda electrónica se montaron posteriormente en un portamuestras con un adhesivo utilizando como doble fondo una fina lámina de plomo que permite, por deformación, que la muestra se pueda situar en una sus superficies en el mismo plano de la superficie de portamuestra y a continuación se realiza el diagrama de difracción de rayos X. Sobre el diagrama obtenido se eliminan las líneas correspondientes al oro y al plomo para obtener el diagrama de la muestra que corresponda a la réplica de superficie obtenida en el scanning y al análisis por la microsonda.

2.7.2. Espectros de infrarrojos.

Se utiliza un espectrómetro Perkin Elmer mod.377 se utilizaron dos técnicas diferentes.

1º Espectro sobre pastilla de KBr. con un tiempo total de barrido ($4000-400\text{cm}^{-1}$) de 52 minutos y un factor multiplicador de ordenada x5.

2º Espectro en película sobre un porta (Pascual, 1978; Kato & Kanoaka, 1.978).

Se seleccionan parejas de porta que, enfrentados en las ventanilla de muestra y referencia, dan un espectro plano en la zona $4000-3000\text{ cm}^{-1}$. Uno se utiliza como blanco y el otro como soporte de la muestra que se quiere analizar. Se prepara una suspensión de la muestra en agua destilada y se deja estar durante 15 h., al cabo de las cuales se decanta y del decantado se pipetea 1 ml. sobre un porta; se seca a 40°C y se procede a hacer el diagrama, barriendo el area de $4000\text{ a }3000\text{ cm}^{-1}$. Este método presenta la ventaja de poder operar con la preparación (calentamiento, formación de complejos, etc).

2.7.3. Fotografías de réplicas de superficie de análisis por microsonda electrónica.

Se han utilizado los siguientes aparatos: EDAF international mod.505; Hitachi HH2R, ISSI y Kevex. Trabajando sobre preparaciones obtenidas a partir de suspensiones por ultrasonidos, en el caso de suelos, o sobre trozos de pizarras.

2.8. Métodos térmicos.

2.8.1. Tratamientos térmicos.

Para los tratamientos térmicos de diferenciación de especies y para la determinaciones de pérdidas de peso por calentamiento a temperatura controlada se ha utilizado un horno Selecta.

2.8.2. Análisis térmico diferencial.

Se ha trabajado en atmósfera oxidante, sin aportación de oxígeno, utilizando termopares de Cromel-Alumel en un aparato Amínico y registrador xy. El intervalo de temperatura analizado es de 20°C-1000°C.

2.9. Susceptibilidad magnética.

La medida de las susceptibilidades magnéticas se realizó utilizando una balanza de Gouy.

La muestra molida hasta un tamaño menor de 100μ se introduce en un tubito de vidrio calibrado, siendo compactada con ligeros golpecitos para evitar discontinuidades. A continuación se somete a la acción de un campo magnético creciente leyéndose las diferencias de peso experimentadas para cada intensidad de campo magnético. La susceptibilidad magnética se calcula por aplicación de la expresión siguiente:

$$X \cdot 10^6 = \tau \cdot (\Delta w + \delta) / w$$

para cada intensidad de campo, determinado por la intensidad de corriente que circula por la bobina. Los campos empleados han sido de 0,1 a 1 Amperio vuelta.

La susceptibilidad magnética en mg/g. se puede calcular por:

$$X = \sum_{i=1}^n X_i$$

Siendo:

X: Susceptibilidad magnética en mg/g.

τ : Es un parametro que depende del tubo, y que toma un valor para cada intensidad de campo empleada. Se determina usando un compuesto de susceptibilidad

magnética conocida ($\text{Hg}(\text{Co}(\text{CNS})_4)$).

w: Es el peso de la muestra en ausencia de campo magnético.

n: Es el número de determinaciones realizadas a diferente campo magnético.

Δw : Variación de peso experimentada por la muestra sometida al campo magnético correspondiente a la intensidad i .

δ : Variación de peso experimentada por el tubo vacío al ser sometido al campo magnético correspondiente a la intensidad i .

Todas las medidas de susceptibilidad se han realizado a la misma temperatura de trabajo para evitar errores ya que hay una relación de X con la temperatura. Dado que se trabaja con muestras que son mezclas de varios componentes la variación de peso en realidad es:

$$w = \sum_{i=1}^n \Delta w_i$$

Se han determinado los componentes aislados: Ferrihidrita, Goetita, Hematites, Biotita, Moscovita, cuarzo, cloritas (clinocloro y peninita) y vermiculitas.

2.10 Análisis de datos.

El análisis de datos se desarrolló en varias fases. En primer lugar, se estableció la matriz de frecuencias y la de correlaciones lineales, seleccionandose a

continuación los valores r de Pearson más significativos.

Posteriormente , se llevó a cabo el análisis factorial de las variables obtenidas en las determinaciones realizadas sobre las muestras, para ello se siguió el método de componentes principales (Harman, 1980). Los componentes con autovalores superiores a la unidad fueron puntuados siguiendo los criterios de Kaiser (1962) y sometidos a rotación Varimax. Para el desarrollo de este estudio se utilizó el paquete BMDP con sus respectivos programas.

III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

3.1 Catena de la Quiruela.

La primera catena de suelos estudiada se encuentra situada en la hoja 1/50.000 nº 899 (Guadalcanal). Está constituida por tres perfiles de suelos desarrollados sobre pizarras del Landillo Caradoc de bajo grado de metamorfismo, en situaciones fisiográficas diferentes. Dichos perfiles representan diferentes estadios de la evolución edáfica de la loma de la Quiruela.

3.1.1 Determinaciones químicas generales: materia orgánica, pH, carbonatos, capacidad de cambio y cationes de cambio.

Los datos del análisis químico general se recogen en las Tablas 1.1 y 1.2. Dichas tablas ponen de manifiesto que los tres perfiles presentan un contenido moderado en materia orgánica, con valores que van desde 3.43 % en el perfil II a 5.06 % en el perfil III pasando por 4.25 % en el perfil I. El contenido en carbono disminuye fuertemente con el aumento de la profundidad situándose en valores inferiores al 1 % a partir de 25 - 30 cm. de la superficie. Esta disminución del carbono es gradual con la profundidad en los tres perfiles.

Las razones C/N son del orden de 20 en los epipedones de los tres perfiles descendiendo a valores inferiores a 10 con la profundidad.

La reacción es muy ácida en todos los casos, acentuándose con la profundidad en el perfil lo cual es concordante con el material original de estos suelos.

Los valores de la relación C/N, los datos de pH y la fuerte desaturación del complejo de cambio (Tabla 1.2) convienen a un humus de tipo Mull.

Cómo es de esperar en suelos con esta acidez no se han detectado trazas de carbonatos en ningún horizonte.

La Tabla 1.2 contiene los resultados de la capacidad de cambio de bases (T), cationes de cambio(S), y grado de saturación (V) de los suelos.

Cómo se sabe, los valores de la capacidad de cambio de los suelos varían de acuerdo con el contenido y naturaleza de la fracción fina, es decir, la arcilla es el principal responsable de dichos valores, en muestras desprovistas de materia orgánica. Sin embargo, en muestras sin eliminar la materia orgánica, los valores de la capacidad de cambio son superiores a los

correspondientes al tipo de arcilla y a su contenido en el suelo.

Los suelos analizados tienen, en general, valores de capacidad de cambio bajos a pesar de presentar contenidos en fracción fina de medios a altos, lo que está de acuerdo con la naturaleza de los minerales de la arcilla, entre los que predominan caolinitas y micas, principalmente.

Debido a esta circunstancia, son los horizontes superficiales los que presentan valores más altos de la capacidad de cambio (excepto el horizonte Bt del perfil III), debido a la contribución de la materia orgánica. En los demás horizontes, donde el porcentaje de m.o. es sensiblemente menor, existe una correspondencia entre el contenido en arcilla y la capacidad de cambio catiónico.

Si bien pueden observarse diferencias en los valores de la capacidad de cambio, los suelos presentan una característica común: el bajo grado de saturación en bases. El horizonte superficial del perfil I constituye el límite inferior en la saturación de la catena ($V = 15,1 \%$). Habría que resaltar la mayor saturación de los horizontes superficiales respecto a los más profundos, debido a un doble efecto: aportación de cationes por la materia orgánica y por el lavado lateral.

La baja saturación de los perfiles de suelos es debida no solo a la presencia de hidrogeniones sino también a la existencia de Al^{+++} que en algunos horizontes llega a ser mayoritaria.

En los horizontes superficiales el catión de cambio más importante es el Ca^{++} seguido del Mg^{++} . Al descender en el perfil los valores de Ca^{++} disminuyen aumentando los de Mg^{++} lo que lleva a suponer que el Ca^{++} , aparte de ser el catión que en mayor proporción suministra la materia orgánica, procede por otra parte de aportes laterales, y que el Mg^{++} procede de la alteración de los materiales.

Los bajos valores que presenta el K^+ están de acuerdo con la fuerte acidez del medio, que favorece su liberación por alteración de los materiales y su rápida pérdida por lavado, ocupando los sitios específicos del complejo de cambio el Al^{+++} con gran facilidad. El Ca^{++} , pese a estar presente en el material original en proporciones muy bajas, da valores de cambio superiores al K^+ debido a su mayor fijación en el complejo de absorción. Dicha fijación se encuentra favorecida por el aumento de la actividad derivada de su presencia en disoluciones muy diluidas.

3.1.2. Análisis granulométrico.

En la tabla 1.3 se presentan los datos del análisis granulométrico realizado en cada uno de los horizontes de los suelos estudiados; los datos correspondientes se han materializado en el diagrama triangular de texturas de la fig. 1.1 .

Atendiendo solo a los horizontes superficiales, los suelos pueden clasificarse según su textura, como francos (Perfiles I y III) y franco-arenoso (Perfil II).

En el perfil II el horizonte Ah contiene mayor proporción de arena gruesa que los horizontes inferiores (22,3 frente a 17,6 y 7,8%) y los índices de lavado de arcilla son importantes, 1,5 para el horizonte AB y 1,8 para el Bt. En el perfil III el descenso en el contenido de arena gruesa con la profundidad es del mismo orden (de 15,3 a 4.1), y el coeficiente de lavado de arcilla es importante para el horizonte Bt (2.0).

3.1.3. Análisis químico total de los suelos.

Los resultados del análisis químico se recogen en la tabla 1.4.

La primera columna corresponde a las pérdidas por

calcinación, debidas, fundamentalmente, a la materia orgánica, al agua de cristalización y a los OH⁻ estructurales de las arcillas. Los datos están referidos a muestras secas a 110°C.

En general, los valores son bajos, correspondiendo los más altos a los horizontes superficiales (7,1%, 7,6% y 9,9% en los horizontes A de los perfiles I, II y III respectivamente), en relación con sus mayores contenidos en materia orgánica. En los horizontes profundos la variación de estos valores se corresponde con los contenidos en arcilla, al hacerse poco significativos los de materia orgánica (inferiores a 1%).

Las pérdidas por calcinación de las pizarras alcanzan valores en torno al 5%, aunque en algunos casos hay grandes desviaciones (10,01%), que son consecuencia de la mayor alteración y acumulación de oxihidróxidos en la superficie de las caras, producido por buzamientos y pliegues de los materiales. El valor medio del 5% es atribuible al contenido en minerales de la arcilla que estas pizarras, con bajo grado de metamorfismo, presentan.

El contenido en SiO₂ disminuye de forma general al aumentar el contenido en arcilla dentro de cada perfil. Las pizarras que dan origen a estos suelos presentan contenidos en SiO₂ muy variables, comprendidos entre

73,5% y 57,1%, dicha sílice proviene, no solo de los silicatos sino también de los abundantes granos de cuarzo cristalino que en tamaños y proporciones muy diferentes, forman parte de la constitución de las pizarras.

El Al_2O_3 aumenta paralelamente a la fracción arcilla. No obstante, los mayores valores de Al_2O_3 se encuentran en las pizarras, lo que parece indicar que los procesos de lavado y arrastre laterales predominan sobre los verticales, eliminándose por ello gran cantidad de bases, Fe_2O_3 y Al_2O_3 .

Igual que en el caso del SiO_2 existe una apreciable variación en el contenido de Al_2O_3 en las diferentes pizarras (entre el 14,9% y el 22,7%). Esta variación es, así mismo, debida a la existencia de buzamientos (que alcanzan los 75°) en las pizarras que trae como consecuencia que estas actúen en unas situaciones como liberador de óxidos y en otras como receptor. Por ello, llegan a observarse acumulaciones de óxidos y oxihidróxidos sobre los planos de algunas pizarras en profundidad.

El contenido en Fe_2O_3 en cada perfil aumenta con el de arcilla y sigue una relación directa con el índice de rubefacción. Hay un aumento importante en el contenido en Fe_2O_3 en el horizonte B con respecto a los horizontes

más superficiales. Así, en el perfil II se pasa de 7,2% a 8,5% y en el perfil III de 5,8% a 8,1% lo que es indicativo de una acumulación de óxidos y oxihidróxidos en estos horizontes. Esta acumulación corresponde a una situación de equilibrio como resultado de la actuación de tres procesos: lavado vertical, lavado lateral y liberación por alteración del material original. De ellos el lavado lateral actúa en sentido negativo y su influencia no es en absoluto despreciable, dadas las pendientes de la zona donde se desarrollan estos suelos. Los valores de Fe_2O_3 corresponden a la suma de la fracción libre y la parte que se encuentra coordinado en la estructura de los minerales, por ello están muy influidos por las condiciones de drenaje (interno y externo). Cuando se comparan los valores del Fe_2O_3 en el suelo y los valores medios que presentan las pizarras, se llega a la conclusión de que en los horizontes B de los perfiles II y III predomina la acumulación por lavado vertical.

La diferencia de composición que se da en las pizarras se debe, por un lado, a que presentan dos caras de color y aspecto diferente, y, por lo tanto, de composición distinta, y, por otro, a que los buzamientos facultan la penetración y deposición de sesquióxidos, que provienen del lavado en capas superiores, entre los planos de exfoliación.

El contenido en CaO presenta porcentajes bajos en todos los perfiles de la catena. Los valores de CaO en los distintos horizontes son inferiores a los que presentan las pizarras y están próximos a los correspondientes a Ca^{++} en el complejo de cambio. Esto puede ser indicativo de que el proceso de alteración de las pizarras ha liberado el CaO, prácticamente en su totalidad, siendo retirado del perfil por lavado, quedando únicamente fijado el Ca^{++} por el complejo de cambio.

El MgO aumenta con el contenido en arcilla y con la profundidad. El MgO que contienen las pizarras proviene de la presencia de micas tipo biotita o de cloritas. La alteración de estos minerales produce una cierta cantidad de MgO libre que es retirado del perfil, salvo una parte retenida por el complejo de cambio. Este Mg puede recombinarse para originar vermiculitas, interestratificados clorita-vermiculita e interestratificados mica-vermiculita.

El contenido en K_2O varía entre el 0,7% del horizonte A del perfil I y 2,23% del Bt del perfil II.

En el perfil II el K_2O aumenta de forma progresiva con la profundidad, lo que hace suponer que el proceso de neoformación en este perfil tiene incidencia mínima. La arcilla acumulada en los horizontes AB y Bt debe ser

de tipo micáceo o ilítico, principalmente, lo que hace suponer que una gran parte de las micas de estas pizarras son de tipo moscovita que, por alteración, se microdivide. Las variaciones en el contenido de K_2O de las pizarras obedecen a cambios de composición en las mismas y a su diferente grado de alteración, puesto que están siendo lavadas por soluciones ácidas que percolan por los planos de exfoliación, a consecuencia de su buzamiento.

En el perfil III el contenido en K_2O disminuye al aumentar la proporción de arcilla, pasando de 1,93% en el horizonte Ah con un 18,5% de arcilla a 0,99% en el horizonte BC con un 36% de arcilla. Esta relación es indicativa de que las arcillas que se acumulan en profundidad, no son de tipo micáceo sino arcillas de neoformación, probablemente, del grupo del caolín. Las pizarras tomadas en este perfil siguen presentando la misma característica que las del perfil II, es decir, porcentajes variables de K_2O que no guardan relación directa con la profundidad.

El Na_2O alcanza valores muy bajos en todos los perfiles y su presencia en los suelos puede ser debida, bien a la alteración de algunos feldespatos que originariamente estuvieran presentes en las pizarras o a la existencia de pequeñas cantidades de paragonita en la pizarras.

El MnO se presenta en cantidades muy bajas en todos los perfiles, siendo únicamente de destacar el aumento de su cantidad en los horizontes en los que hay acumulación de arcilla.

Los valores de las razones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ podrían indicar la existencia en los suelos de arcillas smectíticas, si bien los valores bajos de la capacidad de cambio no parecen confirmarlo. Dichas razones estarían acordes con la presencia de abundante cuarzo libre en los suelos, cuya proporción solo disminuye en horizontes con acumulación de arcilla.

En el perfil II se observa una importante disminución de la razón $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ en los horizontes AB y Bt con respecto al Ah, lo que indica el empobrecimiento de este último por procesos de queluviación y lavado.

3.1.4 Contenido y distribución de Fe, Al y Mg en los perfiles.

La determinación de Fe_o se ha llevado a cabo con una solución oxalato-oxálico en la oscuridad, según el método de McKeage (1966). Con este procedimiento se extraen los compuestos amorfos de la serie $\text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

y $\text{Fe}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ y, en principio, parece ser que el límite en cuanto a cristalinidad que se consigue extraer por este método, está marcado por la Ferrihidrita. Por este motivo, se calcula el % de Fe_o partiendo de la fórmula de la Ferrihidrita dada por Russell (1979), es decir, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeOOH} \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$. En esta misma extracción se determina también Al_o como Al_2O_3 .

Sobre el suelo se realiza la extracción con solución ditionito-citrato-bicarbonato (método de Mhera & Jackson, 1960). Por otro lado, el residuo de la extracción por aplicación del método McKeage se somete al tratamiento con solución oxalato oxálico activada por luz ultravioleta (método de Endredy) determinándose así Fe_o y Al_o . Por ambos métodos debe disolverse la totalidad de oxihidróxidos, la magnetita, maghemita y hematites presentes en el suelo, además no se puede descartar la posibilidad de solubilización de pequeñas cantidades de Fe, Al y Mg pertenecientes a silicatos laminares lábiles, nontronita e incluso cloritas ferrico-alumínicas, etc..

El residuo de la extracción de Fe_o es tratado con HCl 4N a 80°C durante una hora. Este tratamiento debe solubilizar cualquier resto que hubiera quedado de hematites o magnetita sin disolver en el anterior. Además extrae Fe, Al y Mg de las cloritas y micas en estado de microdivisión. Sobre esta solución se

determina Fe_{c1} , Al_{c1} y Mg_{c1} , como Fe_2O_3 , Al_2O_3 y MgO .

La diferencia $Fe_t - (Fe_o + Fe_e + Fe_{c1}) = Fe_d$ define al hierro estructural en coordinación octaédrica en los silicatos laminares, micas caolinitas etc., y en algunos minerales pesados que pueden estar presentes en cantidades mínimas.

El residuo de la extracción del Fe_{c1} , una vez lavado, se calienta a $450^\circ C$ y posteriormente se extrae el hierro con HCl 4N a $80^\circ C$ durante una hora agitando, al hierro extraído por este procedimiento se le denomina Fe_x .

La tabla 1.5 presenta los valores del hierro extraído por cada uno de los procedimientos anteriores.

El horizonte A del perfil I presenta cantidades pequeñas de amorfos o pseudocristalinos, cantidades moderadas de hierro libre cristalino (2,80% Fe_m ; 3,15% Fe_e) y, una proporción de Fe_{c1} media, indicativa de que la extracción por el método Endredy no ha separado todo el hierro cristalino, pudiendo haber quedado sin disolver hematites o magnetita bien cristalizados y con tamaños de grano apreciables. Con el tratamiento con HCl no solo se ha extraído Fe en forma de óxidos bien cristalizados sino también, componentes de los silicatos laminares presentes más lábiles, como lo demuestran los

valores de Al_{c1} y Mg_{c1} . La proporción de Fe_d es alta, lo que puede ser indicativo de la presencia en este suelo de un contenido alto en micas férricas que no liberan el Fe en su totalidad por este tratamiento.

Los pequeños valores con que se presenta el Al_o en todos los horizontes de los perfiles que constituyen esta catena, corresponde a la concentración en geles de aluminio del tipo $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ y muy probablemente a sustituciones isomorfas en la red de la ferrihidrita de hierro por aluminio.

El Al_e con un valor de 0,21% indica, junto con el pequeño pero significativo valor de Mg_e , una pequeña alteración de los minerales de la arcilla que se ha producido por este tratamiento. De todas formas, esta circunstancia no es indicativa de que los óxidos cristalizados de hierro se hayan extraído en su totalidad.

La figura A presenta la variación que experimenta la relación Fe_o/Fe_t con la profundidad de cada uno de los perfiles.

En la fig. B se representa la variación que experimenta el contenido en Fe_e , Fe_m y Fe_o con la profundidad.

De forma general en todos los perfiles se encuentran valores de Fe_m inferiores a los de Fe_e , lo que teniendo en cuenta los valores encontrados para Al_e y Mg_e , que parecen demostrar que en todos los casos se ha producido una pequeña pero significativa alteración de los silicatos laminares presentes en el suelo, vendría a proponer el método de extracción de Mhera Jackson como más idóneo por no alterar los silicatos laminares. Pero cuando se tienen en cuenta los valores del Fe_{c1} parece claro que en bastantes muestras, después del tratamiento Endredy permanece sin extraer una proporción considerable de hierro libre en forma de óxidos bien cristalizados de alta energía reticular que no han sido disueltos por la solución oxalato-oxálico. Por lo tanto en términos de balance de hierro parece más adecuado referirse al Fe_e que al Fe_m , tanto más cuanto por análisis de rayos X no se han evidenciado signos que permitan detectar la posible alteración producida por el tratamiento Endredy.

En el perfil II se aprecia un fuerte aumento del contenido en formas amorfas o pseudocristalinas con la profundidad. El hierro total aumenta de la misma forma pero la proporción del incremento es menor que en el Fe_e . El contenido en Fe_e sigue un paralelismo perfecto con el contenido en arcilla de cada horizonte. La variación del contenido de Al_e está en consonancia con la variación de Fe_e . El Fe_{c1} disminuye con la

profundidad lo que por un lado puede atribuirse a la completa solubilización del Fe libre, y a que por otro, los materiales fácilmente atacables por este método dejan de estar presentes cuando nos acercamos a la roca madre.

La figura C muestra la variación que experimentan las razones $Fe_o + Fe_e / Fe_e^o$ y Fe_e / Fe_e^o con la profundidad. En ellas Fe_o y Fe_e son respectivamente hierro extraído por la solución oxalato-oxálico en la oscuridad (método McKeage) y bajo luz ultravioleta (método Endredy), y Fe_e^o , el hierro extraído por el método de Endredy aplicado al material original.

En la fig D se presentan los valores de la razón $(Fe_t - (Fe_o + Fe_e)) / (Fe_t^o - Fe_e^o)$ de cada uno de los horizontes de los perfiles que constituyen la catena.

La gráfica C presenta la evolución en términos de acumulación o liberación de hierro en cada horizonte frente al contenido en hierro libre que presentaba el material original.

La gráfica D representa la variación con la profundidad que experimenta el contenido en Fe estructural en cada perfil con respecto al contenido de este mismo que presenta el material original.

En el perfil II la acumulación de Fe aumenta con la profundidad de una forma casi constante.

Los distintos horizontes del perfil III presentan contenidos moderados de hierro en cada una de las formas de extracción, siendo de destacar el fuerte aumento que experimenta el Fe_o y el Fe_e en el horizonte Bt con respecto al resto del perfil. El Al y Mg tienen comportamientos similares al hierro a lo largo de todo el perfil.

La relación del hierro estructural correspondiente al perfil I con respecto al de su material original tiene un valor próximo a la unidad, lo que es de esperar en el epipedón de un suelo incipiente en fuerte pendiente que, aparte de la pequeña evolución que ha sufrido ha tenido algunos pequeños aportes de coluvión.

En el perfil II esta relación presenta valores próximos a la unidad, disminuyendo rápidamente al pasar del horizonte AB al Bt.

En el perfil III la relación $(Fe_t - (Fe_o + Fe_e)) / (Fe_t^o - Fe_e^o)$ presenta valores bajos en todo el perfil, siendo de destacar un pequeño aumento en el horizonte E y uno mayor en el BC que lo acerca a la unidad, lo que es característico de un perfil con buen grado de evolución.

3.1.5 Determinaciones fisico-químicas.

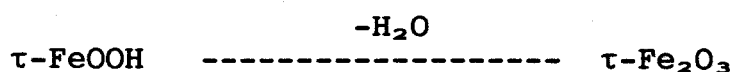
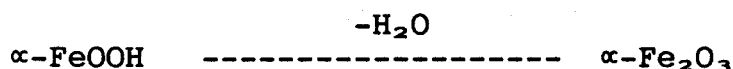
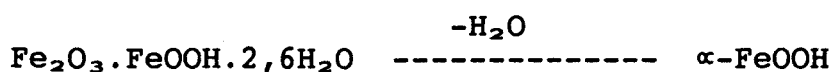
Del análisis de los diagramas de difracción de rayos X, ATD, espectroscopía infrarroja y análisis por scanning y microsonda electrónica sobre las fracciones arcilla de los suelos y rocas en distinto grado de evolución se deduce:

Perfil I. El horizonte A presenta un grupo de minerales de difracción a 10 Å constituidos por ilítas y micas di- y trioctaédricas. Con ellos aparece una difracción de 9,2 Å de baja intensidad que corresponde a la existencia de una pequeña proporción de talco (Bailey, 1984). El diagrama de agregados orientados de la muestra saturada en Mg presenta una difracción débil a 14,24 Å que permanece tras el calentamiento a 550°C sin aumentar de intensidad; por tratamiento con dimetilsulfóxido pasa a 17,30 Å lo que parece indicar la presencia de una cantidad muy pequeña de clorita hinchable. La difracción a 24,52 Å, junto con la de 11,90 Å, indica la presencia de un interestratificado biotita-vermiculita (Graham et al., 1989). La desaparición de la difracción a 7 Å al calentar a 550°C, y su aumento a 11,28 Å cuando se trata con DMSO, demuestra la presencia de caolinita y/o metahalloisita. Cuando se procede a calentar la muestra a 300°C y posteriormente se trata con DMSO se obtiene un

diagrama de difracción de rayos con una difracción a 11,20 Å y otra de intensidad apreciable a 7,12 Å lo que indica que hay presente una mezcla de caolinita bien cristalizada y caolinita mal cristalizada y/o metahalloisita. En el diagrama de difracción de polvo de esta muestra se identifican, además, pequeñas cantidades de goetita, ferrihidrita magnetita y/o maghemita y trazas de feldespatos.

El diagrama de absorción de infrarrojos correspondiente a la fracción arcilla de este horizonte presenta bandas de absorción a 3675, 3620, 3640, 940 y 690 cm^{-1} características de la caolinita; las absorciones a 3600, 830, 475 y 462 cm^{-1} son características de las micas y las que aparecen a 790 y 905 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de tensión Fe-OH y a las de deformación, respectivamente, de la goetita. La banda a 420 cm^{-1} aparece como consecuencia del desplazamiento de O^- en el Fe_2O_3 , lo que junto con las bandas a 450, 570 y 620 cm^{-1} son indicativas de la presencia de una cantidad pequeña de maghemita.

El diagrama de análisis térmico diferencial se presenta como típico de una mezcla mica-caolinita con la salvedad de los efectos endotérmicos a 185, 270 y 325°C que corresponden a las siguientes reacciones:



y los exotérmicos a 397 y 525°C que obedecen a las reacciones:



La fotografía obtenida en el scanning de la muestra de este horizonte contiene partículas de ámbito planar que corresponden a las micas (espectro 1.1) con recubrimientos de oxihidróxidos de hierro, probablemente ferrihidrita por el tamaño de grano y por tener formas indiferenciadas (espectro 1.2) o hematites de tamaño de grano muy pequeño y formas pseudoesféricas provenientes de la deshidratación de la ferrihidrita. Finalmente se observan partículas pseudoexagonales características de la caolinita.

Del análisis de las difracciones de rayos X y de las intensidades con que estas se presentan en el horizonte C, se deduce: la roca madre alterada contiene talco y una proporción de minerales de 10 Å mayor que la que se presenta en el horizonte A, menor contenido en

caolinita y una cantidad de cuarzo similar. El diagrama de agregados orientados sobre muestra saturada en Mg^{++} no presenta difracción en la zona de 14 Å. Cuando se trata con DMSO aparece una difracción muy intensa a 11,04 Å y otra casi inapreciable a 7,12 Å lo cual es demostrativo de la presencia de una caolinita bien cristalizada.

El diagrama de análisis térmico diferencial corresponde a una mezcla de caolinita y mica, presentando además los efectos endotérmicos y exotérmicos que caracterizan a una pequeña proporción de oxihidróxidos de hierro presentes en el material.

La fotografía obtenida en el scanning muestra láminas de mica alteradas en los bordes y partículas pseudoprismáticas de cuarzo (Keller, 1989).

La presencia en este perfil de metahalloisita indica la actuación de un mecanismo de alteración hidrotermal de los feldespatos de la pizarra (Poyato, 1975). Las micas han experimentado pocas variaciones permaneciendo en su mayoría inalteradas aunque algunas han evolucionado a illitas, e incluso a caolinita, especialmente las trioctaédricas. La alteración de las micas produce, entre otros compuestos, oxihidróxidos de hierro y aluminio que se forman in situ ya que la sílice los estabiliza limitando la movilidad del Fe^{+++} a lo

largo del perfil. Estos oxihidróxidos están en su mayor parte formando recubrimientos sobre las láminas de mica.

En un suelo poco evolucionado, como este, la existencia de minerales de neoformación debería ser mínima, cuando existiera. No obstante se detectan metahalloisita y caolinita en el perfil, lo que induce a pensar que el proceso hidrotermal tuvo que ser anterior al proceso edáfico por lo que este se inicia a partir de un material que ya contenía todos estos compuestos.

La presencia de una cantidad muy pequeña, pero detectable, de clorita hinchable indica la existencia de la neoformación como proceso edafogenético actuante en este perfil.

En resumen, este perfil presenta un cierto grado de evolución detectable por los contenidos de las distintas formas de hierro y por la presencia de minerales que son producto de la alteración de las micas. Sin embargo el fuerte lavado y arrastre lateral, consecuencia de su posición fisiográfica, impiden un desarrollo mayor.

Perfil II.

El diagrama de difracción de rayos X sobre la muestra en polvo del horizonte A presenta las difracciones que caracterizan a la caolinita y/o metahallosita, micas di- y trioctaédricas, illita y cuarzo. Además aparecen otras de baja intensidad correspondientes a la goetita y ferrihidrita que se encuentran presentes en proporciones pequeñas. El diagrama de agregados orientados de esta muestra saturada en Mg registra difracciones intensas a 10,04 y 7,18 Å y una muy débil a 14,47 Å. El tratamiento de la muestra con etilenglicol no produce variaciones en lo que respecta a los espaciados interlaminares. Cuando se trata con DMSO, aparecen difracciones a 7,24 y 11,47 Å, lo que demuestra que parte de los minerales de 7 Å no ha formado complejo de intercalación, manteniéndose los de 14 Å. Cuando el tratamiento con DMSO se realiza sobre muestra previamente calentada a 300°C, el diagrama es sustancialmente diferente, en efecto, la difracción a 11,32 Å es débil, la de 7,24 Å tiene una intensidad similar a la de la muestra sin tratamiento, la difracción a 14 Å solo experimenta una pequeña disminución de intensidad y no hincha hacia espaciados mayores por intercalación ni tampoco hay colapsamiento a 11 Å. El calentamiento a 550°C tiene como consecuencia que desaparecen las difracciones a 7 y 14 Å.

De estos resultados se infiere que la fracción arcilla de este horizonte está constituida por micas di- y trioctaédricas, caolinita desordenada con metahalloisita, cuarzo y vermiculita parcialmente intercalada por hidróxido de aluminio y hierro (Matsue y Wada, 1988).

El diagrama de absorción de infrarrojo de esta muestra presenta absorciones en la zona $4000-3000\text{ cm}^{-1}$ que son características de las micas, caolinitas y metahalloisita y otras que caracterizan a la hematites y goetita (Van der Marel y Beutelspacher, 1976).

El diagrama de ATD que corresponde al horizonte A presenta un efecto endotérmico ancho a 200°C que engloba el agua de adsorción física y el agua de hidratación de algunos oxihidróxidos en estado amorfo a pseudo-cristalino como la ferrihidrita. A 320°C hay un débil efecto exotérmico que se atribuye a la lepidocrocita. El endotérmico a 540°C junto con el exotérmico a 947°C son característicos de los minerales del subgrupo del caolín.

La fotografía al scanning muestra grupos de láminas de mica alterada con recubrimiento de micropartículas de oxihidróxidos de hierro, probablemente ferrihidrita, algunas partículas de formas

tubulares, goetita o lepidocrocita, como se desprende del análisis realizado por microsonda (espectro 2.1). También se aprecian algunas partículas prismáticas de cuarzo y otras pseudoexagonales de caolinita.

El diagrama de R-X de muestra en polvo correspondiente al horizonte BC presenta las difracciones características de la caolinita y/o metahalloisita, illitas-micas y cuarzo. Estos compuestos constituyen, junto con los óxidos y oxihidróxidos, la práctica totalidad de la fracción mineral de este horizonte. De los diagramas de agregados orientados de la muestra saturada en Mg^{++} con distintos tratamientos se deduce: la fracción arcilla de este horizonte está compuesta por una mezcla de mica, caolinita y metahalloisita, como lo demuestra la difracción de fuerte intensidad a 7 Å de la muestra calentada a 300°C y posteriormente tratada con DMSO.

La muestra de suelo de los horizontes de este perfil se ha sometido a la acción de un imán consiguiendo separar fracciones magnéticas en los horizontes A y AB solamente. La proporción de materiales magnéticos separada en estos horizontes es del 0,15% en el A y 0,22% en el AB. En el diagrama de difracción de rayos X, sobre una muestra de polvo con orientación al

azar y usando un tubo de Cr, se identifican las difracciones características de la goetita, magnetita y/o maghemita y ferrihidrita.

El diagrama de infrarrojo contiene las bandas de absorción de las micas di- y trioctaédricas, caolinita y/o metahalloisita, cuarzo, hematites y goetita.

La gráfica de ATD presenta efectos endotérmicos a 130, 280, 360 y 540°C. Estos efectos corresponden a las siguientes reacciones: evaporación de agua de adsorción y de hidratación de la ferrihidrita, deshidratación de goetita y lepidocrocita y deshidratación de la caolinita por transformación a metacaolín y deshidratación por pérdida del OH⁻ de las micas. Los efectos exotérmicos a 330 y 935°C son consecuencia de la transformación de maghemita a hematites y de la recristalización del metacaolín.

La fotografía al scanning de esta muestra presenta un aspecto general similar a la correspondiente al horizonte A, con la salvedad de que aquí se aprecian algunas partículas de morfología tubular que se atribuyen a la existencia de metahalloisita.

Los difractogramas correspondientes a la muestra del horizonte Bt presentan las difracciones que caracterizan a una mezcla compuesta de: caolinita y/o

metahalloisita, illita, moscovita, cuarzo, goetita, magnetita y ferrihidrita, con predominio de los minerales de 7 Å. El diagrama de absorción de infrarrojos presenta una serie de bandas en la zona 4000-3000 cm^{-1} que corresponden a las vibraciones de OH^- en el plano y fuera del plano en silicatos laminares tipo mica y caolín. La banda a 745 cm^{-1} corresponde a vibraciones Al-O para una coordinación tetraédrica del aluminio, lo que demuestra la sustitución de algunos Si por Al en los tetraedros. Las bandas a 835 y 905 cm^{-1} ponen de manifiesto la existencia de Al y Mg en coordinación octaédrica.

El diagrama de análisis térmico diferencial presenta los mismos efectos que el del horizonte superior y además un endotérmico débil a 697°C. Este puede obedecer a la presencia de una pequeña cantidad de clorita, o a la transformación maghemita-hematites lo que parece más improbable, dado que exigiría un alto grado de cristalinidad de la maghemita que no es frecuente en estos suelos.

En la fotografía al scanning se aprecian partículas de mica alterada, caolinita con bajo grado de cristalinidad, cuarzo y partículas tubulares que se atribuyen a metahalloisita. El conjunto presenta recubrimiento de hierro en forma de óxidos u oxihidróxidos de tamaño de grano muy pequeño y que

pueden atribuirse a ferrihidrita.

El análisis de los datos aportados por el diagrama de difracción de rayos X de la roca R1 muestra que está constituida por mica, caolinita, cuarzo y clorita.

El diagrama de análisis térmico diferencial presenta los efectos de una mezcla de mica con pequeñas proporciones de caolinita y oxihidróxidos de hierro.

Para el análisis por scanning y microsonda se ha trabajado con dos preparaciones de la pizarra R1, una en sentido longitudinal y otra en sentido transversal. La primera presenta una serie de partículas de cuarzo y mica recubiertos, casi en su totalidad por óxidos amorfos o pseudocristalinos de hierro, además, hay algunas partículas muy pequeñas en forma de agujas que se atribuyen a goetita. Todo esto, tiene como consecuencia que el análisis realizado por la microsonda dé proporciones altas o muy altas de hierro en todas las partículas analizadas. La composición obtenida para las zonas más representativas se muestra en los espectros 2.2 y 2.3. La mayoría de las láminas (1 en la foto) presentan el espectro 2.4 y el paquete de micas (2 en la foto) presenta el espectro 2.5.

El diagrama de difracción de rayos X realizado sobre la misma preparación del scanning es consecuente con lo anterior identificándose en el mismo: micas,

cuarzo, goetita y ferrihidrita y cantidades muy pequeñas de feldespatos y trazas de fayalita.

La preparación obtenida por corte transversal de la pizarra también presenta abundantes recubrimientos de partículas de tamaño muy pequeño y de formas pseudoesféricas de ferrihidrita, además existen abundantes partículas con un contenido en hierro muy alto como se muestra en las partículas 1 y 2 de espectros 2.6 y 2.7 y nódulos de sílice (partícula 3) como lo demuestra el espectro 2.8, además de abundantes micas en distinto grado de alteración, plegadas (partícula 4) o en bloques (partícula 5), que dan espectros tipo 2.9 y 2.10. La composición media de esta zona viene determinada por el espectro 2.11. Por todo esto las partículas 1 y 2 se pueden atribuir a fayalita, lo que está de acuerdo con el diagrama de rayos X que muestra un contenido bajo en micas (están recubiertas en su mayor parte por ferrihidrita), cuarzo, goetita, ferrihidrita, fayalita y plagioclasa.

El diagrama de difracción de rayos X de la pizarra R2 es similar al que presentaba la pizarra R1. Es decir presenta las difracciones características de las micas, cuarzo, caolinita y un mineral a 14 Å que colapsa a 11 Å cuando se calienta a 550°C., no forma complejo interlaminar con etilenglicol, hincha parcialmente a 18 Å cuando se trata con DMSO. De estos hechos se deduce

que el mineral de 14 Å debe ser una vermiculita hidroxialumínica o una clorita ferrico-alumínica hinchable.

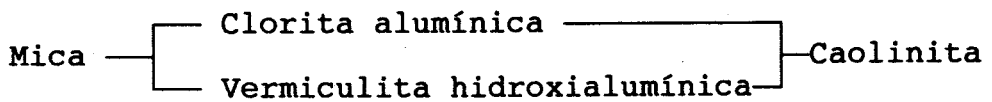
El diagrama de análisis térmico diferencial presenta un efecto endotérmico a 310°C que corresponde a la deshidratación de la vermiculita y a la de la goetita además, contiene los efectos exotérmicos y endotérmicos característicos de una mezcla de caolinita, mica y ferrihidrita.

En la morfología que presenta esta pizarra al scanning se pueden observar partículas planares (1) cuya composición (E.2.12) corresponde a la que presentan las micas, estas se presentan en algunos casos dobladas o enrollándose y, en otros con signos evidentes de alteración y exfoliación. También se observan formas tubulares atribuibles a metahalloisita (E.2.14), y formas curvadas atribuibles a interestratificaciones mica-clorita (E.2.13) además de glómérulos de SiO₂ y partículas de tamaño muy pequeño que actúan como recubrimiento de otras y que fundamentalmente son oxihidróxidos de hierro (ferrihidrita) y cuya composición viene reflejada por E.2.15.

El diagrama de difracción de rayos X de esta misma muestra contiene las difracciones características de las micas, caolinita, cuarzo y una banda a 14 Å que se puede

atribuir a clorita mal cristalizada y, dado que en la composición determinada por las adquisiciones de la microsonda electrónica no aparecen las líneas correspondientes al Mg se trataría de una clorita ferrico-alumínica, es decir una clorita en la que la capa de brucita ha sido sustituida por una de gibsita, aunque tampoco se puede descartar la presencia de una vermiculita hidroxialumínica. También es probable la existencia, en todos los casos de proporciones muy pequeñas, de cloritas dioctaédricas, en las que la capa de talco ha sido sustituida por una de pirofillita y la de brucita por gibsita. Además, se observan pequeñas cantidades de feldespatos.

Del análisis de los datos anteriores se deduce que este perfil desarrollado sobre pizarras de bajo a medio grado de metamorfismo, cuya composición original estuvo formada principalmente por micas, cloritas y feldespatos, estuvo sometido a un proceso hidrotermal previo al proceso edafogenético que produjo la alteración casi total de los feldespatos y cloritas a metahalloisita y caolinita. El proceso edafogenético, menos intenso, se ha caracterizado por la alteración de las micas trioctaédricas a caolinita pasando como grados intermedios por las vermiculitas hidroxialumínicas y cloritas alumínicas hinchables, además de la microdivisión de las micas dioctaédricas formando illita. Lo que se puede esquematizar como sigue:



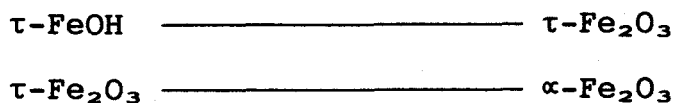
Los oxihidróxidos de hierro pseudocristalinos (ferrihidrita), producidos como consecuencia de la precipitación del hierro liberado por la alteración de los minerales que dan origen al suelo, se han movilizadado a lo largo de todo el perfil alcanzando, incluso, a las pizarras y depositándose sobre los planos de exfoliación de las mismas. Esta movilidad vertical está favorecida por el buzamiento que presentan las pizarras. Es significativo el que se encuentre ferrihidrita incluso en las pizarras, sobre todo si se tiene en cuenta que se deshidrata fácilmente pasando a goetita o lepidocrocita dependiendo del medio. La ferrihidrita está presente en todo el perfil y en las pizarras a consecuencia de que se estabiliza en presencia de SiO_2 , caolinita y/o metahalloisita.

Perfil III

En el diagrama de difracción de rayos X, realizado sobre muestra en polvo del horizonte Ah, se observan difracciones a: 9,93 Å, 4,98 Å, 4,43 Å, 3,84 Å, 2,56 Å y 1,49 Å características de moscovita e illita. Así mismo, se presentan otras correspondientes a los minerales de 7 Å (subgrupo del caolín). La pequeña banda de 14 Å acompañada de las difracciones a 7,07 Å, 4,79 Å, 4,43 Å y 3,54 Å indica la presencia de un mineral del tipo vermiculita y/o clorita, en mezcla con minerales del caolín. Los feldspatos se encuentran en cantidades muy pequeñas pero detectables. En el diagrama de agregados orientados se señala con mayor nitidez la difracción a 14 Å, que no hincha con etilenglicol ni con DMSO. Por tratamiento con este último aparece una nueva difracción de muy baja intensidad a 11,4 Å, permaneciendo casi inalterada la de 7 Å, lo que demuestra que esta difracción, más que deberse a minerales del caolín es consecuencia del segundo orden de difracción del mineral de 14 Å. El diagrama de agregados orientados de la muestra saturada en Mg^{++} presenta una difracción a 11,62 Å, una pequeña banda en la zona de 24,5 Å y otra a 29 Å, además de la de 14 Å que ha aumentado en intensidad. Por calentamiento a 550°C, la banda a 24,5 Å y 29 Å no se aprecia, la difracción a 14 Å disminuye en intensidad y aparece una banda entre 12,26 Å y 11,18 Å no bien

definida y, finalmente, la difracción a 7 Å tiene una gran disminución de intensidad. Con DMSO aparece una banda difusa en la zona 21,5-30,4 Å y no se aprecia difracción a 11 Å. Por tratamiento con HCl en caliente no desaparecen las difracciones a 14 Å ni a 11,62 Å. Todo esto parece indicar, que junto con las micas se hallan presentes clorita alumínica y una interestratificación clorita-vermiculita con predominio de esta última y con apilamiento irregular, además de una interestratificación biotita-vermiculita. Presumiblemente este interestratificado es de tipo alumínico, es decir, con capas de gibsita y vermiculita parcialmente intercalada por Al^{+++} en coordinación octaédrica con OH^- . Los minerales del subgrupo del caolín, aunque presentes, deben estar en proporciones muy pequeñas.

El diagrama de análisis térmico diferencial de esta muestra presenta dos efectos endotérmicos fuertes a 140°C y 582°C respectivamente, que corresponden a liberación de agua de absorción física de la muestra y a la deshidratación por pérdida de los OH^- de los silicatos laminares. Los endotérmicos débiles a 330°C y 545°C obedecen a la deshidratación de pequeñas cantidades de lepidocrocita que se transforma en maghemita y a la transformación de esta en hematites:



así como a la recristalización del cuarzo.

El exotérmico fuerte a 945°C es consecuencia de la reacción de recristalización de los minerales del caolín.

El diagrama de absorción de infrarrojos presenta bandas a 3605 cm^{-1} y 3690 cm^{-1} que corresponden a la vibración de los OH^- en la caolinita, metahalloisita y micas. La mayor intensidad en la banda a 3605 cm^{-1} frente a la de 3690 cm^{-1} se puede atribuir bien a la presencia de una fuerte concentración de moscovita o a una mezcla de caolinita desordenada con pequeña cantidad de metahalloisita (Noel, 1972; Van der Marel et al., 1976, Barrios, 1977). De acuerdo con los datos anteriores se puede afirmar que la fracción mineral de esta muestra corresponde a una mezcla de moscovita o illita con cantidades menores de metahalloisita y caolinita desordenada. La banda a 2910 cm^{-1} corresponde a la vibración $-\text{CH}_3$ lo que indica la posible presencia de materia orgánica formando quelatos con el Fe^{+++} presente en el suelo. La banda a 1630 cm^{-1} corresponde a vibraciones Si-OH y las de 690 cm^{-1} y 460 cm^{-1} a las Si-O. Las bandas a 940 cm^{-1} , 795 cm^{-1} y 750 cm^{-1} son debidas a $\delta(\text{OH})$ y $\tau(\text{OH})$ del FeOOH respectivamente. Las

que aparecen a 1110 cm^{-1} y $1050\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ así como las de 795 cm^{-1} y 540 cm^{-1} corresponden a micas y caolinitas.

La fotografía obtenida al scanning de la muestra de este horizonte presenta nódulos de SiO_2 , frecuentes partículas de mica y otras de hábito planar en exfoliación con tendencia a enrollarse, así como, recubrimientos que corresponden a óxidos de hierro de tamaño muy pequeño.

El diagrama de polvo del horizonte E presenta las difracciones características de las micas e illitas, minerales del subgrupo del caolín y un mineral a 14 \AA cuyo comportamiento frente al calentamiento, etilenglicol y DMSO es análogo al del horizonte anterior. Cuando se trata con HCl en caliente experimenta una fuerte disminución de intensidad la línea de 14 \AA , lo que denota la existencia de una interestratificación clorita-vermiculita. La difracción a $9,3\text{ \AA}$ indica la presencia de talco.

El diagrama de análisis térmico diferencial es muy similar al del horizonte anterior con incremento de intensidad en los efectos endotérmico a 585°C y exotérmico a 349°C , lo que indica, por un lado una mayor concentración en minerales de la arcilla tipo caolinita,

y, por otro, una mayor presencia de lepidocrocita y por consiguiente de maghemita.

El diagrama de absorción de infrarrojos es prácticamente coincidente con el del horizonte Ah.

La fotografía al scanning muestra partículas de mica, nódulos de sílice, formas pseudoexagonales (caolinita) y óxidos de hierro especialmente en forma de recubrimientos.

El diagrama de rayos X del horizonte Bt presenta las difracciones que caracterizan a la caolinita poco ordenada, metahalloisita y, en proporciones menores, mica, cuarzo y talco. La difracción a 14,24 Å apenas es significativa en intensidad. El diagrama de agregados orientados sobre muestra saturada en Mg^{+} presenta la misma falta de definición de la difracción a 14 Å que desaparece por completo por calentamiento a 550°C. Esto parece indicar la presencia de trazas de vermiculita o del interestratificado identificado en horizontes superiores. Finalmente aparecen las difracciones característica de la goetita y ferrihidrita.

El diagrama de ATD presenta los mismos efectos que el de los horizontes anteriores, con la particularidad de un fuerte aumento en intensidad. Lo que indica un

aumento de la concentración en oxihidróxidos de hierro y minerales del caolín.

El diagrama de absorción de infrarrojos es muy similar al del horizonte anterior, a excepción de la absorción correspondiente a los OH^- (zona 3000-4000 cm^{-1}). Las absorciones a 3640 cm^{-1} y 3660 cm^{-1} son casi imperceptibles lo que denota, por un lado, el predominio de las micas en la mezcla, y por otro, el débil acoplamiento vibracional de los grupos OH^- exteriores e interiores. La banda de absorción 3600-3610 cm^{-1} aumenta de intensidad con la profundidad, siendo esta característica de las vibraciones de los OH^- interiores de las capas hacia afuera del plano; se puede concluir que a medida que se desciende en el perfil va predominando la caolinita desordenada sin descartarse la presencia de metahalloisita.

En la fotografía al scanning se aprecian micas, partículas de formas alargadas atribuibles a metahalloisita (espectro 3.1), nódulos de SiO_2 y formas de óxidos de hierro indiferenciadas junto con algunas otras cilíndricas muy pequeñas que se atribuyen a goetita.

Los diagramas de difracción de rayos X del horizonte BC son casi idénticos a los del horizonte Bt, con la salvedad de que las difracciones correspondientes

a las micas son más intensas, lo que puede denotar un mayor contenido en estos minerales. Además no aparece la difracción a 14 Å que sí estaba presente en los horizontes anteriores.

Los efectos endo y exotérmicos registrados en el diagrama de ATD se corresponden con los obtenidos en el horizonte Bt.

El diagrama de absorción de infrarrojos presenta cómo única diferencia con el de los horizontes anteriores el desplazamiento de las bandas de vibración de los OH⁻ a 3630 cm⁻¹ y 3650 cm⁻¹ con intensidades casi imperceptibles.

En la fotografía al scanning se observan partículas de micas con diferentes grados de alteración, formas pseudoexagonales (caolinita), formas tubulares (atribuibles a metahalloisita, espectro 3.2) y agujas de mucho menor diametro que se atribuyen a goetita.

La roca madre alterada presenta un diagrama de difracción de rayos X en el que se identifican cómo componentes principales illitas, micas, minerales del subgrupo del caolín, cuarzo y talco. Además aparece un mineral a 14 Å que registra también una banda difusa en la zona 26,75-29,42 Å. El agregado orientado de la muestra saturada de Mg⁺⁺ incrementa fuertemente las

intensidades de las difracciones, especialmente la de 14 Å. Al calentar a 550°C la difracción a 14 Å colapsa a 11 Å y desaparece la de 7 Å. Por tratamiento con HCl en caliente desaparece la difracción a 14 Å permaneciendo la de 7 Å. El tratamiento con DMSO tiene como consecuencia la formación del complejo interlaminar con la caolinita (difracción a 11,18 Å) permanece con gran intensidad la difracción a 7 Å, al igual que la de 14 Å y se forma una banda en la zona 18-20 Å. El material de 14 Å se puede atribuir a un intergrado clorita-vermiculita de tipo corrensita y el mineral de 7 Å parece ser una mezcla de metahalloisita y caolinita pobremente ordenada. Se identifican además cantidades moderadas de hematites, goetita y ferrihidrita.

La gráfica correspondiente al ATD de presenta un primer efecto endotérmico que se desdobra a 130°C y a 152°C. El exotérmico a 340°C es más intenso que el de horizontes superiores y aparece una reacción endotérmica a 721°C. Este diagrama es típico de una mezcla de moscovita e illita con caolinita y clorita, a la que hay que añadir los oxihidróxidos de hierro.

El diagrama de absorción de infrarrojos es prácticamente coincidente con el del horizonte anterior.

De la observación de la fotografía al scanning se desprende que la roca madre está constituida por micas,

principalmente (espectro E.3.3), un bajo contenido en Fe, cuarzo en forma de prismas y algunas partículas cilíndricas de α -FeOOH, además de recubrimientos formados por partículas de formas indiferenciadas que corresponden a óxidos u oxihidróxidos de hierro.

La roca R1 presenta las difracciones características de la mica, cuarzo, minerales del subgrupo del caolín y una difracción de fuerte intensidad a 14,24 Å que, acompañada de la de 29,42 Å, es demostrativa de la existencia de un interstratificado vermiculita-clorita. Las difracciones a 11,47 Å y 23,86 Å son características del interstratificado biotita-vermiculita en cantidades muy pequeñas. Contiene además, pequeñas cantidades de feldespatos.

El ATD presenta efectos endotérmicos a 121°C, 171°C, 308°C, 385°C, 572°C y 588°C característicos de la mezcla illita, caolinita y/o metahalloisita, clorita e interstratificados clorita aluminica-vermiculita.

La pizarra R1 presenta una fotografía al scanning en la que se aprecian numerosas partículas de mica (espectro E.3.4) con frecuentes recubrimientos de óxidos de hierro de tamaños muy pequeños y formas indiferenciadas (espectro E.3.5), y partículas poliédricas de cuarzo.

Del análisis de los diagramas de rayos X de la roca R2 se deduce que esta representa un estadio de menor alteración que la anterior. Por lo tanto, esta pizarra es más micácea y contiene menor cantidad de minerales a 7 Å y 14 Å, aumentando en ella la proporción de cuarzo y feldespatos.

El diagrama de ATD presenta efectos indicadores de una acentuación del carácter micáceo (biotitas e illitas trioctaédricas), en detrimento de los minerales del subgrupo del caolín, con respecto a la constitución mineralógica de la muestra anterior (R1).

En la fotografía del scanning se aprecia un predominio total de las micas distribuidas aleatoriamente, pudiéndose observar su alteración y exfoliación en algunos paquetes.

A partir de los diagramas de rayos X, puede observarse que en la pizarra R3, las micas siguen siendo el componente principal, mientras que, los feldespatos se han alterado casi en su totalidad dando metahalloisita. Existe una proporción apreciable de clorita hinchable y un interestratificado clorita hinchable-vermiculita como ponen de manifiesto las difracciones a 14 Å y 28 Å en el diagrama de agregados orientados, y las de 18 Å y 31,5 Å en el diagrama de la

muestra tratada con DMSO, además de la desaparición de la banda a 14 Å por tratamiento con HCl en caliente.

El diagrama de ATD de esta roca presenta una serie de efectos que corresponden a las cloritas, illitas trioctaédricas y a los interestratificados anteriormente mencionados, aunque sobre estos predominan los correspondientes a los minerales de 7 Å (caolinita, metahalloisita).

En las fotografías del scanning se detectan paquetes de láminas de micas y formas tubulares de metahalloisita, agujas de goetita, partículas pseudoexagonales y aglomerados de partículas de tamaño muy pequeño y formas indiferenciadas que pueden llegar a construir formas de estrellas (espectro E.3.6) y que probablemente correspondan a cristalización de ferrihisingeritas, o ferrihidritas con sustitución de algunos Fe por Al y la presencia de algún Si en su composición, aunque no es descartable la cristalización de hematites por deshidratación de la ferrihidrita. Esta muestra también presenta láminas exfoliadas, de entre las que surgen partículas tubulares de goetita, junto con formas indiferenciadas de ferrihidrita, además de AlOOH . Esto se puede atribuir a cloritas hinchables o vermiculitas parcialmente intercaladas por AlOOH y FeOOH .

Los diagramas de rayos X de la pizarra R4 corresponden a los de una roca en la que los feldespatos se han alterado en su totalidad dando metahalloisita y algo de caolinita, mantiene una proporción importante de micas, en su mayor parte en estado de microdivisión, y conserva una proporción apreciable de clorita además de talco, en proporciones más moderadas.

La composición de esta roca que puede deducirse por el diagrama de ATD es intermedio entre la que presenta el horizonte Bt y la de las rocas R1 y R2

Al scanning, presenta prismas de cuarzo, paquetes de láminas de mica y partículas tubulares de goetita. El diagrama de rayos X realizado sobre esta misma preparación registra las difracciones características de cuarzo, micas y goetita principalmente, además de una banda de difracción débil en la zona de 15 Å atribuible a clorita hinchable.

El análisis del diagrama de difracción de rayos X de la muestra de roca R5 determina que está constituida en su mayor parte por micas y cuarzo, con cantidades menores del grupo de 7 Å, feldespatos, clorita y una pequeña proporción de lepidocrocita.

El diagrama de ATD es similar al de la roca R4.

La fotografía al scanning recoge paquetes de láminas de mica y prismas de cuarzo principalmente.

En la composición de la roca R6, determinada a partir de los difractogramas de rayos X, las micas constituyen el componente principal, seguidas del cuarzo y de los minerales de 7 Å, siendo de destacar además la presencia de lepidocrocita y cantidades pequeñas de feldespatos.

El estudio por scanning registra zonas con abundantes micas en distintos grados de alteración y frecuentes partículas tubulares. El análisis de la composición de esta zona (Foto 1) por microsonda (E.3.7) pone de manifiesto que el SiO_2 y el Al_2O_3 son los componentes principales seguidos del Fe_2O_3 y del K_2O , cómo cabe esperar de micas en fase de alteración en las que se está liberando y perdiendo K^+ por lavado. Las partículas tubulares (E.3.8) se atribuyen a meta-halloisita. En la Foto 2 se observan aglomerados de partículas construyendo formas de estrellas regulares de seis puntas (Partícula 1) que presentan composición (E.3.9) a base de óxidos de hierro de forma casi exclusiva, aunque la presencia de Si pueda atribuirse al poder de penetración del haz o bien a alguna sustitución en la red. Por todo esto cabe pensar que se trata de organizaciones cristalinas a partir de la ferrihidrita, estabilizadas por la presencia de SiO_2 o en

deshidratación para formar hematites con esa estructura particular.

Según se desprende de los datos de difracción por rayos X, la roca R7 contiene micas, cuarzo, feldespatos, minerales del grupo de 7 Å (probablemente metahalloisita y caolinita) y una pequeña proporción de un mineral cuya (0,0,1) se da a 14 Å que no hincha con etilenglicol ni con DMSO, colapsa a 11,47 Å cuando se calienta a 550°C y no da difracción después de tratamiento con HCl en caliente, por lo que debe tratarse de una vermiculita hidroxialumínica.

Esta pizarra presenta al scanning abundantes partículas de forma tubular que se atribuyen a metahalloisita, y frecuentes planares que corresponden a micas. La composición de esta zona analizada por microsonda (E.3.10) presenta una pequeña proporción de K⁺, lo que indica que las micas se han alterado en gran proporción quedando el Fe₂O₃ insolubilizado en forma de ferrihidrita o goetita. Las aglomeraciones de las partículas nodulares de la Foto 3 corresponden a oxihidróxidos de hierro y los nódulos sobre las pizarras son de SiO₂.

El análisis por difracción de rayos X de la roca R8 da una composición similar a la R7. Al scanning esta pizarra presenta una situación análoga a las anteriores

con partículas tubulares de metahalloisita, mica, nódulos de SiO_2 y aglomeraciones de partículas nodulares de óxidos de hierro. La emergencia de partículas tubulares de metahalloisita de entre las láminas en exfoliación, así como la observación de algunas láminas enrollándose, inducen a contemplar la posibilidad de la formación actual de metahalloisita a partir de las biotitas y sus interestratificados con vermiculita.

3.1.6 Discusión de la Catena.

La presencia de metahalloisita en proporciones moderadas en los suelos y en las pizarras parece ser indicativo de la existencia de un proceso hidrotermal previo al proceso edafogénico. Por este motivo hay que considerar a la metahalloisita como un mineral de partida dentro del conjunto de los que constituyen la roca madre.

El material parental tuvo que estar compuesto, en sus inicios, por micas di- y trioctaédricas (moscovita y biotita principalmente), illitas dioctaédricas, cuarzo, feldespatos, alguna clorita, y algunos silicatos de hierro tipo fayalita o granates. En la etapa de proceso hidrotermal desaparecieron la casi totalidad de los feldespatos dando lugar a la formación de metahalloisita y caolinita. Gran parte de las cloritas se alteraron a caolinita y metahalloisita. Este proceso también pudo afectar a las biotitas, produciendo su degradación distintos interestratificados cuya evolución terminal es la caolinita.

El proceso edáfico tiene lugar en un medio ácido con drenaje interno y externo muy bueno, lo que favorece la acidez y la desaturación, así como el arrastre de coloides. No obstante, no aparecen horizontes de empobrecimiento por lo que la movilidad vertical de materiales existe, pero es menor de lo que cabría esperar. Esto es consecuencia de la formación "in situ" de compuestos insolubles que permanecen precipitados y que sólo descienden en el perfil por arrastre mecánico. La goetita, lepidocrocita y ferrihidrita se forman in situ por alteración de la biotita. Por otro lado, dado el pequeño tamaño de grano de la ferrihidrita especialmente, puede ser arrastrada en profundidad por lavado, especialmente si se tiene en cuenta los buzamientos de las pizarras de esta zona.

La edafogénesis sigue las siguientes secuencias paralelas:

Micas dioctaédricas (Moscovita) ——— Illitas

Biotita ——— Caolinita+Goetita+Lepidocrocita

Clorita hin. ——— Caolinita

Biotita ——— inter. Biotita-Vermiculita ——— Caolinita

— Vermiculita hidroxialumínica ——— Caolinita

— Clorita hinchable ——— Caolinita

— inter. Clorita-Vermiculita ——— Caolinita

Feldespatos ——— Caolinita

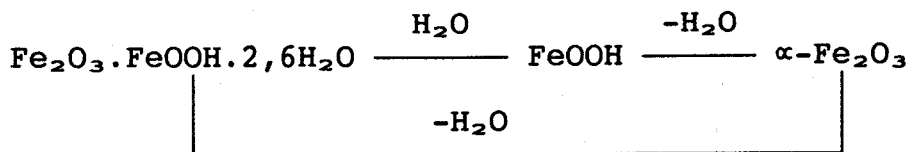
La observación, al microscópio electrónico de barrido, de láminas enrollándose y de formas tubulares de metahalloisita emergiendo entre láminas en exfoliación lleva a proponer el siguiente mecanismo:

Biotita—Inter. Biotita-Vermiculita—Metahalloisita

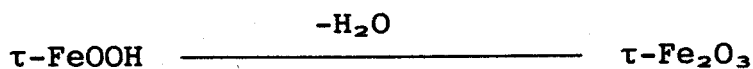
La presencia de ferrihidrita en todos los perfiles indica que el proceso de liberación de hierro es actual. Aunque las cantidades encontradas son bajas, y el que se encuentre sobre las pizarras parece indicar que la ferrihidrita de esta Catena tiene una estabilidad superior a la normal lo que puede ser consecuencia de su coexistencia con sílice libre y proporciones apreciables de caolinita.

El buzamiento casi vertical de las pizarras favorece la alteración de estas a grandes profundidades, cómo lo indica la presencia en ellas de estratificados biotita-vermiculita, clorita-vermiculita y de vermiculita hidroxialumínica.

La formación directa de $FeOOH$ por la alteración in situ de las biotitas plantea la existencia del equilibrio:



La presencia de maghemita en estos suelos no parece acorde con su naturaleza ni con sus condiciones de drenaje y aireación. Realmente los materiales ferromagnéticos aparecen en proporciones muy pequeñas y sólo detectables en los perfiles I y II, su proceso de formación, podría esquematizarse según la siguiente reacción, a partir de la lepidocrocita ($\tau\text{-FeOOH}$):

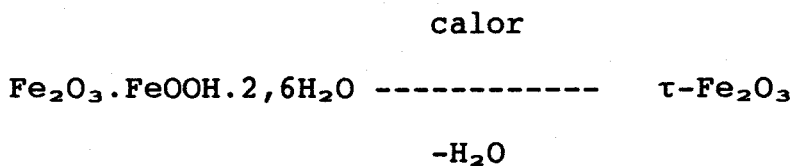


En estos suelos, la formación de lepidocrocita se produce a partir de la alteración de la biotita. Así mismo puede originarse a partir de otros materiales, en cuyo proceso jugaría un papel importante la materia orgánica. En efecto, la materia orgánica absorbe el hierro en forma de quelatos, liberándolo posteriormente al ser sustituido por el Ca^{++} u otros iones en la fracción húmica, o por cambios en el sistema redox. El hierro así liberado se solvata y por deshidratación se

origina la lepidocrocita.

El paso siguiente hacia la maghemita no está favorecido por las condiciones de estos suelos. Sin embargo, su presencia en los horizontes superficiales únicamente hay que explicarla por la actuación de factores no naturales. En este sentido hay que resaltar la naturaleza pirofítica de la vegetación de los perfiles I y II, lo que indica la actuación sistemática de incendios que tendría una influencia decisiva en la formación de dicha maghemita.

De todas formas, no puede descartarse que en presencia de hierro ferroso pueda darse el siguiente proceso paralelo, de acuerdo con la reacción:



Mientras que en un medio oxidante la reacción es:



3.2. CATENA LAGOS DEL SERRANO.

La zona de los lagos del Serrano presenta un relieve que va de ondulado a suavemente ondulado, con erosión hídrica moderada o nula. Los suelos de esta zona se desarrollan sobre pizarras Devónicas mosqueadas, de medio a alto grado de metamorfismo.

Esta zona constituye un área de metamorfismo de contacto, donde aparecen de forma aislada diques de rocas ultrabásicas que son inyecciones posteriores a las pizarras, aprovechando los planos de fractura. Hay, además algunos lechos plegados de cuarzo en forma de cuarcitas férricas, probablemente hidrotermales.

Las pizarras presentan buzamientos con ángulos variables con la horizontal que van desde 15° hasta 75°.

Para el estudio de la dinámica edafológica se han seleccionado cuatro perfiles de suelo en posiciones fisiográficas diferentes, abarcando desde altos de ladera hasta zonas deprimidas con suelos de amplio desarrollo en profundidad. El conjunto de suelos seleccionados, con distinto grado de evolución de acuerdo con la posición fisiográfica, constituye la catena de suelos representativa de esta zona.

3.2.1. Determinaciones químicas generales: materia orgánica, pH, carbonatos, capacidad de cambio y cationes de cambio.

La tabla 2.1 muestra los resultados de las determinaciones de pH, materia orgánica y carbonatos.

Los perfiles representativos de esta catena presentan valores en el contenido en materia orgánica que varían entre 3,4%, en el horizonte A del perfil VI, y 5,2% en el horizonte A del perfil V. El valor más bajo entre los horizontes superiores corresponde el horizonte A del perfil IV con 0,74%. El contenido en materia orgánica disminuye de forma gradual con la profundidad.

Las razones C/N de los epipedones de los perfiles son del orden de 13. Estos valores concuerdan con los esperados para suelos cuya cubierta vegetal y demás factores ecológicos corresponden a los de estos perfiles. Teniendo en cuenta estas razones y la fuerte acidez de los suelos, el humus puede clasificarse como mull forestal tendiendo a moder o moder típico. Como se ha comentado anteriormente, la reacción del suelo es muy ácida y se acentua con la profundidad, lo cual está de acuerdo con la naturaleza del material original (pizarras con inclusiones de cuarcitas).

Como es de esperar, en suelos con esta acidez, no

se han detectado trazas de carbonatos en ningún horizonte.

La tabla 2.2 contiene los resultados de la capacidad de cambio de bases (T), cationes de cambio (S) y grado de saturación (V) de los suelos.

Aunque existen algunas diferencias en los valores de la capacidad de cambio de los distintos suelos de la catena, todos tienen como característica común el bajo grado de saturación en bases.

En general, la capacidad de cambio de los horizontes superficiales es mayor que la de los horizontes subyacentes, como consecuencia de la incidencia de la materia orgánica en los valores debidos a la fracción mineral del suelo. Esta circunstancia se da, principalmente, en los perfiles V y VI, cuyas capacidades de cambio en los horizontes superficiales son de 14,0 y 20,0 meq/100 g respectivamente, mientras que los mayores valores de los horizontes más profundos de cada perfil son 10.0 y 17.6 meq/100 g.

Por el contrario, los valores más altos en el perfil VII corresponden a los horizontes más profundos, donde existe acumulación de arcilla como consecuencia de un fuerte proceso de lavado.

En cualquier caso, los valores de la capacidad de cambio en esta catena son bajos (el mayor valor determinado es 20 meq/100 g), lo que puede ser indicativo de la naturaleza micácea y caolinítica, fundamentalmente, de las arcillas.

Es significativo que el perfil menos ácido (perfil VI), es también el que mayores valores de capacidad de cambio tiene, no obstante, este perfil no es el que presenta mayor grado de saturación, como cabría esperar por el valor del pH. El pH algo más elevado que los demás perfiles favorece, comparativamente con estos la formación de intergrados vermiculita-clorita e incluso de vermiculita lo que explicaría la mayor capacidad de cambio que presenta, pero el pH sigue siendo lo suficientemente bajo para que exista un fuerte lavado de bases y una absorción de Al^{+++} por el complejo de cambio importante, lo que da lugar a la desaturación de este perfil.

Respecto al grado de saturación hay que destacar que los horizontes superficiales presentan valores más altos. Este hecho puede deberse al aporte de cationes cambiables por la materia orgánica (Ca^{++} y K^+ , principalmente) por un lado, y al lavado lateral por otro. De todas formas, como se ha comentado, los suelos presentan una fuerte desaturación en la que influye no solo la presencia directa de hidrogeniones, sino también

los originados por la hidrólisis de los iones Al^{+++} que en alta proporción se hallan presentes en el complejo de cambio, siendo en varios horizontes el catión mayoritario. En el perfil V la presencia de Al^{+++} en el complejo de cambio es prácticamente uniforme, con un pequeño aumento en el horizonte B, donde también crece el grado de desaturación. El mismo fenómeno ocurre en el perfil VI alcanzándose el máximo valor (4.8 meq/100 g) en el horizonte 2Bt que a su vez es el de menor saturación de este perfil (16.5%). En el perfil VII el Al^{+++} guarda mayor relación con el contenido en fracción arcilla que con el grado de saturación.

El Ca^{++} de cambio se encuentra en mayor proporción en los horizontes superficiales que en los más profundos, donde decrece rápidamente. Esta mayor presencia en superficie es debida a las aportaciones que de este catión suministra la materia orgánica al suelo, donde forma disoluciones diluidas y aumenta fuertemente su actividad, con lo que es retenido fácilmente por el complejo de cambio.

En general, el Mg^{++} aumenta con la profundidad, a excepción del perfil V. En este se dan los mayores valores en superficie permaneciendo prácticamente constante en profundidad. Esto podría ser consecuencia del lavado lateral de materiales de alguna discontinuidad litológica próxima al perfil, con lo que

la materia orgánica fijaría este catión presente en la solución circulante. Sin embargo la secuencia normal es su aumento en profundidad, lo que es indicativo de la procedencia por alteración del material original. Su mayor movilidad respecto al Ca^{++} y, menor poder de fijación por el complejo de cambio, permiten su lavado y cierta acumulación en los horizontes inferiores.

El K^+ presenta valores de cambio muy bajos, lo que se debe a la fuerte acidez de los suelos. En efecto, dicha acidez propicia la sustitución del K^+ interlaminar de las micas por hidrogeniones, perdiéndose con gran facilidad por lavado.

El Na^+ está presente en el complejo de cambio en cantidades muy pequeñas y, en la mayoría de las ocasiones solo a nivel de trazas. Esta baja presencia está de acuerdo con la poca facilidad que tiene de ser absorbido y su alta solubilidad.

3.2.2. Análisis granulométrico.

En la tabla 2.3 se muestran los resultados del análisis granulométrico realizado sobre cada horizonte de los perfiles que componen esta catena.

Atendiendo solo a los horizontes superficiales, los suelos pueden clasificarse según su textura del modo

siguiente: Perfil IV franco-arenoso, Perfil V franco-limoso y los perfiles VI y VII francos.

En el perfil VII el contenido en arena gruesa decrece fuertemente con la profundidad, pasando de 24,3% en el horizonte Ah a 6,2% en el BC. En los demás perfiles el contenido en arena gruesa no decrece con la profundidad, siendo la arena fina la que disminuye a medida que se desciende en el perfil.

El perfil V da un índice de lavado de arcilla de 1,22 no obstante, cuando se tiene en cuenta que el horizonte C tiene un porcentaje de arcilla superior al del horizonte Ah y próximo al B, se deduce que este índice es consecuencia de la alteración del material original. La relación arcilla/limo permanece constante en el perfil situándose el mayor valor en el horizonte C.

El perfil VI tiene un incremento moderado de arcilla con la profundidad, descendiendo acusadamente en el horizonte 2BC. La relación arcilla/limo, sin embargo, pasa de 0,80 en el horizonte Ah y 0,77 en el 2A a 1,08 en el 2Bt y 0,67 en el 2BC.

En el perfil VII es donde se dan los mayores índices de lavado de arcilla y las mayores relaciones arcilla/limo lo que es un fiel reflejo de la evolución

de este perfil. El índice de lavado del horizonte Bt1 con respecto al AB es de 1,78, siendo en el Bt2 con respecto a este de 1,43. La relación arcilla/limo pasa de 0,78 en el horizonte Ah a 1,36 en el Bt1 y 2,68 en el Bt2.

3.2.3. Análisis químico total de los suelos.

La tabla 2.4 contiene los resultados del análisis químico total de esta catena.

Como puede observarse las pérdidas por calcinación son bajas, en general. En los perfiles V y VI los valores más altos de la p.c. corresponden a los horizontes superficiales, lo que quiere decir que la contribución de la materia orgánica, en estos perfiles, es superior a la correspondiente a la deshidratación por pérdida de agua de cristalización o de los OH estructurales de la arcilla. En el perfil VI la pérdida por calcinación en los horizontes Ah y 2A es 8,25% y 10,12% respectivamente, lo que concuerda con los contenidos en materia orgánica, arcilla y limo de ambos horizontes.

En el perfil VII el horizonte Ah tiene una pérdida por calcinación superior a la que presentan los horizontes subsuperficiales. No obstante, el valor más alto se alcanza en el horizonte más arcilloso (8,15% en

el Bt2). De todas formas, este valor puede considerarse bajo para un horizonte con un contenido en arcilla de 59,5%, lo que parece indicar que esta pertenece al grupo del caolín mayoritariamente. Finalmente, las pizarras que dan origen a estos suelos tienen pérdidas por calcinación del orden del 5%.

El contenido en SiO_2 , de forma general, disminuye al aumentar la proporción de arcilla en el horizonte. La proporción de SiO_2 aumenta con el lavado enriqueciéndose los horizontes en cuarzo libre por este proceso. De hecho, los horizontes superficiales son los que presentan mayores contenidos en SiO_2 (67,70% en el perfil IV, 57,74% en el V, 62,10% en el VI y 71,6% en el VII). La proporción de SiO_2 en las pizarras que dan origen a estos suelos es muy variable, oscilando entre 79,82% y 52,9%, lo que refleja su amplia variedad de composición. Las pizarras de esta zona contienen cristales de cuarzo de tamaños, formas y en cantidades muy variables de una a otra, lo que se pone de manifiesto en el análisis químico de las mismas.

El porcentaje de Al_2O_3 aumenta en los horizontes en los que lo hace el contenido en fracción arcilla. En general, el contenido en Al_2O_3 varía de forma inversa a como lo hace el SiO_2 . La proporción de Al_2O_3 en las pizarras varía entre 9,06% y 23,88%, lo que viene a corroborar la amplia gama de composiciones que se había

apuntado en la discusión del SiO_2 .

Comparando los contenidos en Al_2O_3 que presentan los horizontes de cada perfil con el de las pizarras se deduce que el perfil IV ha sufrido un empobrecimiento por emigración lateral, mientras que los perfiles V, VI y VII presentan enriquecimiento en dicho componente con acumulación en profundidad. Este enriquecimiento y acumulación de Al_2O_3 es debida a un proceso de iluviación en el perfil VII, iluviación y lavado lateral en el perfil V y lavado lateral, principalmente, en el perfil VI.

El contenido en Fe_2O_3 total varía dentro del perfil de forma similar a como lo hace el de arcilla siguiendo, además, una relación directa con el índice de rubefacción (Torrent et al., 1983).

La proporción de Fe_2O_3 experimenta aumentos importantes al pasar de los horizontes superficiales o subsuperficiales al horizonte B, este aumento es especialmente considerable en los perfiles VI y VII. En el primero, se pasa de 5,62% en el horizonte 2A a 11,30% en el 2B mientras que en el segundo, se pasa sucesivamente de 5,71% en el horizonte Ah a 8,75% en el Bt1 y a 11.66% en el Bt2, lo que indica un claro proceso de acumulación de óxidos y oxihidróxidos en estos horizontes.

Las pizarras contienen cantidades de Fe_2O_3 muy variables. Estas diferencias de composición son consecuencia, no solo de los propios gradientes de equilibrios de fases durante el proceso metamórfico, si no también de los buzamientos variables que presentan estas pizarras estando en algunos casos incluso plegadas. Las soluciones que percolan a través del suelo llegan a las pizarras circulando por los planos de fractura de las mismas y produciendo su alteración, que comienza por las motas en las pizarras mosqueadas. Esta alteración libera bases que son lavadas inmediatamente, y Fe_2O_3 y Al_2O_3 , menos móviles, que quedan en parte sobre el nódulo y en parte se solubilizan precipitando sobre planos inferiores. De esta forma las pizarras actúan como emisores y receptores de Fe_2O_3 y Al_2O_3 además de SiO_2 .

El contenido en CaO presenta valores bajos en todos los perfiles de la catena. Las cantidades de CaO en los distintos horizontes de cada perfil son inferiores, en general, a los que presentan las pizarras y, están próximos a los correspondientes al Ca^{++} del complejo de cambio. Los horizontes superficiales tienen contenidos en CaO superiores a los que presentan los horizontes más profundos, lo que puede ser debido al aporte de este catión por la materia orgánica. Estos datos indican que el CaO de las pizarras ha sido liberado casi en su

totalidad, emigrando del perfil por efecto del lavado y quedando solamente presente el absorbido por el complejo de cambio y/o el suministrado por la descomposición de la hojarasca.

El porcentaje de MgO experimenta pocas variaciones en todos los perfiles. Así, en el perfil V oscila entre 0,7 y 0,8% en todos los horizontes, en el VI entre 1,1 y 0,8% y en el VII en torno al 0,4%. Estos valores son del mismo orden que los de las pizarras en el caso de los perfiles V y VI, y menores respecto al VII. La degradación de las pizarras libera Mg^{++} que parcialmente se pierde por lavado. Una pequeña proporción queda absorbida por el complejo de cambio y otra se recombina para dar minerales de neoformación.

El contenido en K_2O varía entre 0,66% en el horizonte Bt2 del perfil VII y 2,87% en el C del perfil V.

En los perfiles con un grado de evolución incipiente (V y VI) el porcentaje de K_2O aumenta al hacerlo la proporción de arcilla, mientras que el perfil VII, mucho más evolucionado, la proporción de K_2O decrece al aumentar el contenido de arcilla de cada horizonte.

La disminución de la proporción de K_2O en los horizontes de los perfiles IV, V y VI con respecto al que

presenta la roca madre indica:

- Alteración con pérdida por lavado en los horizontes superficiales.
- En los horizontes subsuperficiales o más profundos se simultanea la alteración con pérdida de potasio por lavado con la acumulación de arcilla que, proviene de la microdivisión de las pizarras en su mayor parte, con proporciones menores de neoformación. Esta circunstancia explica que aunque el contenido en K^+ sea menor que el de la roca original, aumente en profundidad.

En el perfil VII, la disminución acusada en la proporción de K_2O al descender a horizontes con alto contenido en fracción arcilla, debido a la gran importancia que ha tenido la iluviación en este perfil indica que la mayor parte de los minerales de dicha fracción son de neoformación, perteneciendo al subgrupo del caolín, principalmente.

Las pizarras presentan porcentajes de K_2O variables como consecuencia de la propia variabilidad de la composición de las pizarras y del efecto de la diferente orientación de los planos de fractura que unas veces favorecen la circulación de percolados y en otras lo impiden.

El Na_2O está presente, en general, en proporciones

muy bajas, aumentando moderadamente en las pizarras.

Los valores de MnO_2 son bajos en todos los perfiles de la catena, siguiendo un cierto paralelismo en su distribución con el contenido en Fe_2O_3 con acumulación menos acusada en los horizontes argílicos. Estas bajas proporciones están de acuerdo con la mayor facilidad de reducción, solubilidad y por tanto, fácil movilidad.

3.2.4. Contenido y distribución de Fe, Al y Mg en los perfiles.

La tabla 2.5 presenta los valores del hierro extraído por el método Mc.Keage (Fe_o), método de Endredy (Fe_e), método Mhera-Jackson (Fe_m), tratamiento con HCl en caliente (Fe_{cl}) y, hierro estructural (Fe_d).

Perfil IV.

El horizonte Ah del perfil IV presenta cantidades pequeñas de amorfos o pseudocristalinos ($Fe_o=0,10\%$) y proporciones moderadas de hierro libre cristalino ($Fe_e = 2,14\%$, $Fe_m = 2,09\%$).

El Fe_{cl} tiene un valor de $1,13\%$, que comparado con el de la pizarra indica la presencia de óxidos de hierro

bien cristalizados (hematites, probablemente) que el tratamiento con oxalato-oxálico no consigue disolver en su totalidad. De todas formas, hay que admitir la aportación de Fe por el ataque con HCl de los silicatos laminares tipo clorita, interestratificados clorita-vermiculita, biotita-vermiculita y/o biotitas alteradas.

Finalmente, hay que resaltar el bajo contenido en hierro estructural (Fe_d) del horizonte edáfico (2,01%) respecto del material original (5,77%). Esta diferencia se justifica por el mayor contenido en hierro libre (Fe_E), producido por la alteración de la pizarra, y por una pérdida por lavado lateral, lo que estaría de acuerdo con la posición fisiográfica del perfil IV en alto de ladera.

El valor que toma el Al_o (0,02%) es indicativo de que sus formas amorfas o pseudocristalinas ($Al(OH_3).nH_2O$) están prácticamente ausente en este horizonte, siendo este valor atribuible a sustituciones isomorfas de hierro por aluminio en la ferrihidrita. El Al_o presenta un valor ligeramente superior (0,30%) que al tener en cuenta el Mg_o (0,06%), parece indicar su procedencia de la alteración de un silicato laminar lábil y no de la presencia de $AlOOH$ libre. Los porcentajes de Al_o y Al_{c1} extraídos en la pizarra son significativamente mayores que en el horizonte A_n , lo que indica una pérdida por lavado lateral, como en el

caso del hierro.

Los valores de Al_{c1} (0,41%) y Mg_{c1} (0,09%), aunque bajos, confirman la solubilización por este tratamiento de silicatos laminares tipo clorita, interestratificados e incluso biotitas.

Perfil V.

El horizonte Ah contiene una proporción pequeña de Fe_o (0,13%). Los horizontes más profundos experimentan poca variación con respecto al superficial, observándose solo un ligero aumento (0,17% en el horizonte B y 0,19 en el BC). Esto hace que la gráfica de distribución del Fe_o con respecto a la profundidad, muestra una gran uniformidad en la distribución del hierro amorfo.

El hierro libre cristalino, medido a través de Fe_o y Fe_m presenta una distribución en el perfil casi uniforme, con un leve aumento en profundidad y, una pequeña disminución al pasar del horizonte BC (3,25%) al C (2,80%). La relación hierro libre en el suelo/hierro libre en la roca madre, indicativa de los procesos de liberación por alteración del material y/o de acumulación, varía con la profundidad siguiendo, lógicamente una secuencia paralela a la del hierro libre en el suelo, y manteniéndose sus valores próximos a 2. Relacionando este hecho con la poca variación que

presentan los valores de Fe_{c1} y hierro estructural con respecto a los de la roca madre, se puede pensar que en este perfil se ha dado una acumulación de hierro libre por lavado lateral.

El contenido en Al_0 , es muy bajo, oscilando entre 0,01 y 0,03%, lo que indica que no existen prácticamente hidróxidos ni oxihidróxidos amorfos de aluminio. Estos pequeños valores podrían corresponder a sustituciones isomórficas.

El Al_0 presenta valores bajos en comparación con el contenido en hierro libre para cada horizonte, aumentando ligeramente con la profundidad. Estos valores, considerados conjuntamente con los del Mg_0 , inducen a pensar que una parte importante del aluminio, determinado por el método de Endrey, no está como forma libre sino coordinado en silicatos que se alteran con el tratamiento.

El porcentaje de aluminio extraído con HCl caliente aumenta de forma importante con la profundidad pasando de 0,36% en el horizonte A a 1,27% en el BC. El porcentaje de MgO extraído por este tratamiento es bajo, alcanzando el mayor valor en el horizonte C (0,12%). La diferencia que existe entre estos dos valores (Al y Mg) indica su procedencia de biotitas parcialmente alteradas, cloritas, cloritas hinchables y vermiculitas

alumínicas, principalmente.

Perfil VI.

En el perfil VI, el hierro amorfo o pseudo-cristalino está presente en cantidades superiores a la de los anteriores. La proporción de Fe_0 aumenta, paralelamente al contenido en fracción arcilla, con la profundidad, alcanzando su máximo en el horizonte 2Bt (0,48%). La fuerte disminución que se aprecia al pasar al horizonte C indica la existencia de un proceso de iluviación.

El hierro libre cristalizado tiene una distribución en el perfil mucho más regular que el amorfo, siendo de destacar el fuerte descenso al pasar del horizonte 2Bt (3,10%) al 2BC (2,40%) y de éste a la roca madre (1,58%). En consecuencia, la relación hierro libre en el suelo/hierro libre en la roca madre tiene muy poca variación con la profundidad, oscilando su valor en torno a 2, como puede apreciarse en el gráfico correspondiente. La relación hierro libre/hierro total, como se aprecia en la gráfica tiene un máximo en el horizonte 2A, decreciendo a continuación con la profundidad. El mayor porcentaje de Fe_{c1} corresponde al horizonte A, descendiendo con la profundidad para alcanzar el mínimo (1,90%) en el 2Bt.

El hierro estructural (Fe_d) experimenta fuertes variaciones entre los diferentes horizontes. Así, el valor en el horizonte Ah es de 1,09%, disminuye a 0,38% en el 2A; aumenta a 5,82% al pasar al 2Bt y vuelve a disminuir a 4,28 y 3,34% en el C y R, respectivamente. Estos valores indican, junto con una alteración y lavado de los horizontes superficial y subsuperficial, la neoformación de minerales con alto contenido en hierro en el horizonte 2Bt.

El porcentaje de Al_o aumenta de forma considerable con el contenido en fracción fina de los horizontes, aunque oscilando siempre dentro de valores bajos (0,03% en el horizonte A y 0,10% en el 2Bt y 2BC). Dichos valores indican la presencia de cantidades muy pequeñas de oxihidróxidos de aluminio amorfos en los horizontes arcillosos, probablemente adsorbidos sobre los minerales de la arcilla.

Las cantidades de Al_o siguen una distribución uniforme en el perfil con valores que oscilan entre 0,30% en el horizonte A y 0,21% en el C. Teniendo en cuenta el porcentaje de Mg_o extraído en el horizonte A (0,01%), se deduce que prácticamente todo el Al_o corresponde a $AlOOH$ libre en estado pseudocristalino, mientras que en los horizontes más profundos (valores de Mg_o entre 0,06% y 0,09%) el Al_o extraído se debe, por un lado, al $AlOOH$ presente en el suelo y, por otro, a

silicatos laminares que se alteran por este tratamiento.

El Al_{C1} , al igual que el Al_o , presenta valores mayores en los horizontes superficial y subsuperficial que en los más profundos (1,19% en el horizonte A y 1,24% en el 2A frente a 1,06% en el 2Bt y 0,96% en el 2BC). Estos valores considerados de forma conjunta con los que presenta el Mg_{C1} (0,46% en el horizonte A, 0,37% en el 2A, 0,32% en el 2Bt y 0,15% en el 2BC), indican que la práctica totalidad del Al_{C1} pertenece a silicatos laminares de tipo clorita, vermiculita hidroxialumínica, interestratificados clorita-vermiculita, biotita-vermiculita y/o biotitas en distinto grado de alteración, que se alteran con este tratamiento.

Perfil VII.

En este perfil el horizonte Ah presenta un contenido pequeño en Fe_o (0,11%) que aumenta fuertemente con la profundidad hasta alcanzar un máximo en el horizonte Bt2 (0,63%), decreciendo después de forma rápida como puede observarse en la gráfica correspondiente. El contenido en hierro amorfo o pseudocristalino guarda relación con la cantidad de arcilla de cada horizonte, por lo que cabe suponer que este hierro es movilizado de horizontes superiores, acumulándose en los de mayor contenido en arcilla en

forma de recubrimiento de los agregados e incluso de las partículas de mica de mayor tamaño.

El hierro libre cristalino (Fe_o) sigue una secuencia parecida a la del Fe_o , aumentando desde 1,5% en el horizonte Ah a 5,54%, en el Bt2, como puede apreciarse en la gráfica adjunta. La relación hierro libre/hierro total tiene un máximo en el horizonte Bt2 donde se alcanza un valor de 0.5 que se repite en el BC. Este hecho indica una gran acumulación de hierro no coordinado en estos horizontes, lo que puede ratificarse si se observa la gráfica de relaciones hierro libre en el suelo/hierro libre en la roca madre cuyos valores crecen fuertemente con la profundidad hasta alcanzar un máximo en el horizonte Bt2 y decrecen después de forma muy rápida a partir del BC, poniendo de manifiesto la existencia de un proceso de iluviación muy intenso en el perfil.

Los valores de Fe_{cl} son bajos y siguen una distribución irregular en el perfil. El máximo se presenta en el horizonte BC con 0,89%. Estos valores pueden corresponder a pequeñas cantidades de hierro libre bien cristalizado, que la extracción con oxalato-oxálico no ha podido disolver, y al hierro contenido en minerales de la arcilla que se alteran con este tratamiento.

El hierro estructural o coordinado (Fe_d) presenta valores altos, sobre todo en los horizontes más arcillosos (5,25% en el Bt2, 4,50% en el Bt1 y 4,00% en el BC). Dichos valores indicarían la presencia de minerales de la arcilla de neoformación que incluyen Fe en su red cristalina, en particular al tratarse de un perfil bien evolucionado.

El porcentaje de Al_o es bajo en todos los horizontes, variando entre 0,06% en el A y 0,14% en el Bt2. Estos valores no permiten establecer con seguridad la presencia de oxihidróxidos o hidróxidos de aluminio amorfos en el perfil. En todo caso, estarían presentes en cantidades muy pequeñas ya que, probablemente, una fracción importante de los valores de Al_o corresponda a sustituciones isomorfas de hierro por aluminio en la red de la ferrihidrita.

Las cantidades de aluminio extraídas por el método de Endredy son moderadas, aumentando ligeramente con el contenido en arcilla de los horizontes (0,23% en A, 0,35% en el Bt1 y 0,44% en el Bt2). Este hecho parece demostrar que más que extraerse oxihidróxidos de aluminio libres, se extrae aluminio de algún mineral de la arcilla presente en el suelo y en la pizarra. Los valores de Mg_o , aunque bajos corroboran lo anterior.

Los valores de Al_{c1} aumentan con el contenido en

fracción arcilla de los horizontes. Este hecho no va acompañado por una evolución parecida del Mg_{C1} que presenta valores bajos sin una secuencia determinada. En consecuencia, puede deducirse que el aluminio extraído por este tratamiento corresponde a silicatos laminares en neoformación mal cristalizados o a minerales con alto grado de microdivisión y/o con grados importantes de alteración, es decir silicatos en formación de tipo 1/1 o micas con alto grado de microdivisión y/o alteración. Este fenómeno es, por lo tanto, más intenso cuanto mayor es el porcentaje de arcilla.

3.2.5 Determinaciones fisico-químicas. Difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, ATD y microscopía electrónica de barrido.

Del análisis de los diagramas de difracción de rayos X, análisis térmico diferencial, espectroscopía infrarroja, estudio de las imágenes al scanning y, análisis por microsonda electrónica sobre la fracción arcilla de los suelos y rocas en distinto grado de alteración se deduce:

Perfil IV.

El diagrama de difracción de rayos X de la muestra en polvo del horizonte Ah presenta difracciones a 10,04 Å, 4,98 Å, 2,97 Å, 1,99 Å y 1,49 Å que caracterizan a las micas tipo moscovita, sericita o a las illitas. Estos minerales, junto con el cuarzo (4,26 Å y 3,33 Å) constituyen la mayoría de la fracción mineral de este suelo. Las correspondientes a 7,12 Å, 3,55 Å, 2,50 Å y 2,37 Å identifican la presencia de minerales del subgrupo del caolín (probablemente caolinita). La difracción a 14,24 Å indica la presencia de clorita, probablemente, que emascara la de los minerales de 7A° por ser ésta su segundo orden de difracción basal, siendo las demás prácticamente coincidentes. Las difracciones a 2,77 Å, 2,50 Å, 2,45 Å y 3,89 Å

identifican la presencia de una pequeña cantidad de olivino.

El diagrama de agregados orientados presenta una difracción de media intensidad a 14,24 Å, con una banda difusa de 14-11,6 Å, una difracción muy fuerte a 10,04 Å y otra de media a fuerte a 7,19 Å. Cuando se repite el diagrama habiendo eliminado previamente el hierro libre con solución oxalato-oxálico, la banda a 14-11,6 Å desaparece, permaneciendo las demás difracciones. Dicha banda podría corresponder a un interestratificado biotita-vermiculita que se destruye por el tratamiento. La difracción a 14 Å no hincha con etilenglicol ni con DMSO, con este último aparece una difracción fuerte a 11,18 Å característica del complejo interlamina caolinita-dimetilsulfóxido, quedando una difracción a 7,19 Å con intensidad del mismo orden que la de 14,24 Å, por lo que aquella debe ser el segundo orden de ésta. Cuando se calienta la muestra a 550°C la difracción a 7 Å desaparece y la de 14 Å pierde mucha intensidad, apreciándose una banda muy débil en la zona de 12 Å. De los tratamientos anteriores puede deducirse que el mineral con difracción en la zona de 14 Å es una clorita cuya capa de brucita ha sido sustituida por otra de gibsita con alguna sustitución de Al por Fe.

El diagrama de difracción de rayos X con tubo de Cr, realizado sobre la fracción de muestra retenida por

la acción de un campo magnético, presenta, además de las difracciones que caracterizan a las micas, una banda fuerte a 2,50 Å, otra de menor intensidad a 2,20 Å y difracciones a 1,99 Å y 1,72 Å que son características de la ferrihidrita. La banda a 2,50 Å contiene la difracción 2,52 Å, lo que junto con las líneas a 2,98 Å, 2,11 Å, 1,72 Å y 1,61 Å demuestran la presencia de maghemita como componente ferromagnético de este suelo.

El diagrama de análisis térmico diferencial registra un efecto endotérmico fuerte a 575°C, un exotérmico a 915°C, que caracterizan a las caolinitas, y débiles efectos endotérmicos a 282°C y 745°C que corresponden a la deshidratación de la goetita, el primero, y a la pérdida de grupos OH de minerales tipo clorita rica en aluminio, el segundo.

En la fotografía al scanning se observan partículas pseudoexagonales atribuibles a caolinita, otras poligonales cuya composición se refleja en el espectro E.4.01 y láminas de mica cuya composición se pone de manifiesto en E.4.02.

La pizarra alterada presenta un diagrama de rayos X en el que destacan por su intensidad las difracciones a 9,98 Å, 4,95 Å, 3,32 Å y 1,99 Å característicos de las micas, además de los anchos picos a 7,13 Å y 3,58 Å que indican la presencia de una cantidad importante de

caolinita pobremente ordenada. El cuarzo es el tercer componente en importancia de la pizarra. La difracción a 14,01 Å junto a la banda a 3,58 Å y la difracción a 4,72 Å indican la posible presencia de clorita y/o vermiculita.

El diagrama de agregados orientados saturado en magnesio y tratado con etilenglicol da una difracción muy débil a 18 Å indicativa de una pequeña formación de complejo. Tratándolo con DMSO la caolinita hincha a 11,18 Å, no obstante queda una difracción de media intensidad a 7,08 Å y permanece la de 14,02 Å. Cuando se calienta a 550°C la difracción a 7 Å desaparece y la de 14 Å colapsa a 12,27 Å. En consecuencia, se puede deducir que los componentes principales de la pizarra son micas, caolinita, cuarzo y en menor proporción clorita hinchable, vermiculita hidroxialumínica o vermiculita parcialmente intercalada por aluminio en coordinación octaédrica con OH.

El diagrama de ATD muestra efectos endotérmicos a 185°C, 289°C, 560°C y 615°C y exotérmicos a 331°C y 935°C que corresponden a una mezcla de caolinita, mica y clorita con pequeñas cantidades de goetita.

En la fotografía al scanning se observan numerosas partículas planares de mica en distinto grado de alteración con recubrimientos de partículas finas de

cuarzo y de oxihidróxidos de hierro. La composición de esta zona se presenta en el espectro E.4.03. El diagrama de rayos X realizado sobre esta preparación muestra las difracciones que caracterizan a las micas, cuarzo, caolinita, la clorita hinchable anteriormente mencionada y ferrihidrita.

De lo anteriormente expuesto, puede deducirse que el perfil presenta poco desarrollo. De todas formas la alteración de los materiales que componen el horizonte superficial se manifiesta por pérdida de hierro, potasio y aluminio, principalmente. Estos elementos, una vez liberados, emigran por lavado y en pequeñas proporciones precipitan in situ y evolucionan bajo la influencia de la materia orgánica, dando oxihidróxidos y pequeñas cantidades de maghemita. Una parte del hierro liberado precipita sobre la pizarras, formando ferrihidrita que se estabiliza por la presencia de abundante cuarzo libre. La clorita hinchable es consecuencia de la sustitución de la capa de magnesio coordinado con OH por aluminios, perdiéndose el magnesio por lavado. Esta clorita parece proceder de la constitucional de las pizarras por sustitución de magnesio y hierro por aluminio.

Perfil V.

En el diagrama de rayos X de polvo correspondiente

al horizonte Ah aparecen difracciones a 9,99 Å, 4,46 Å, 3,32 Å, 2,66 Å, 2,54 Å, 2,44 Å, 2,19 Å, 1,99 Å y 1,54 Å, que indican la presencia de una mezcla de micas con predominio de moscovita y cantidades menores de biotita. Las difracciones a 7,16 Å y 3,55 Å son características de caolinita. La de 14,01 Å corresponde a clorita y/o vermiculita. Las difracciones débiles a 24,52 Å y 11,98 Å pertenecen a un interestratificado biotita-vermiculita. Finalmente, las difracciones a 3,32 Å, 4,26 Å y 1,61 Å indicarían la presencia de cuarzo en proporciones moderadas.

El diagrama de agregados orientados registra las difracciones a 24,52 Å (débil), 14,01 Å (fuerte), 12,01 Å (muy débil), 10,04 Å (muy fuerte) y, 7,13 Å (fuerte). En el diagrama de la muestra tratada con etilenglicol no se aprecian cambios con respecto al anterior. El tratamiento con DMSO produce una difracción fuerte a 11,18 Å perdiendo intensidad pero permaneciendo la de 7,13 Å (intensidad media-débil). El calentamiento a 550°C colapsa la difracción de 14 Å a 12,44 Å con una intensidad menor y en forma de banda no bien definida, desapareciendo la difracción a 7 Å. De acuerdo con estos datos, la fracción arcilla de este horizonte debe estar constituida por micas, como mineral predominante, caolinita, cuarzo y en menores proporciones clorita aluminica junto con una pequeña cantidad de interestratificado mica-vermiculita.

El diagrama de análisis térmico diferencial presenta efectos endotérmicos a 150°C, 197°C, 567°C, 685°C y 880°C, además de un exotérmico a 935°C. Estos efectos corresponden a los de una mezcla de caolinita y clorita con amplio predominio de la primera.

La fotografía al scanning muestra paquetes de láminas cuya composición se da en el espectro E.5.01. La disminución que se aprecia en el potasio frente a la proporción que suele presentar las micas típicas, junto con el aumento en el contenido de hierro, hace pensar que se trata de partículas de micas alteradas formando interstratificaciones con vermiculita hidroxiferrico-alumínica. Así mismo, se observan algunas partículas pseudoexagonales con un espectro (E.5.02) que, probablemente, corresponda a caolinitas poco ordenadas, en función del contenido en hierro que presentan.

A partir del horizonte B se obtiene un diagrama de rayos X que contiene las difracciones características de las micas, caolinitas y cuarzo, estando presentes, además, difracciones a 14,24 Å, 15,7 Å, 24,5 Å y 29,42 Å, indicativas de la existencia de un mineral de tipo clorita o vermiculita e interstratificados biotita-vermiculita y clorita-vermiculita.

El diagrama de agregados orientados registra las mismas difracciones que el de polvo en la zona de barrido, exceptuando la de 12,44 Å. Mientras que el tratamiento con etilenglicol no produce variaciones en el diagrama, el tratamiento con DMSO tiene como consecuencia la disminución de la intensidad de la difracción a 7,25 Å debido a la formación del complejo interlaminar de la caolinita con dicho reactivo. Este complejo se pone de manifiesto por la fuerte difracción a 11,18 Å. Por otro lado la difracción a 24,5 Å permanece invariable y la de 29,42 Å pasa a 32,69 Å, lo que indica la presencia de interestratificados biotita-vermiculita y clorita-vermiculita. Después del calentamiento a 550°C, el diagrama registra solo dos difracciones 10.27 Å (muy fuerte), perteneciente a las micas y 12,44 Å (muy débil), correspondiente a clorita alumínica hinchable y/o vermiculita que colapsan por pérdida de agua. En el diagrama de rayos X con tubo de Cr realizado sobre la fracción de suelo separada por la acción de un campo magnético, se observan las difracciones que caracterizan a la goetita, maghemita, hematites y ferrihidrita.

El diagrama de ATD revela la existencia de efectos endotérmicos a 115°C, 215°C, 319°C, 575°C y 660°C y exotérmicos a 340°C y 941°C que parecen responder a una mezcla de caolinita y/o metahalloisita con pequeñas cantidades de goetita, ferrihidrita, maghemita y cloritas y/o vermiculitas alumínicas.

A través del scanning, se observan paquetes de formas planares y otros doblados originando concavidades. Estos presentan el espectro E.5.03, que corresponde a los interestratificados puestos de relieve a partir de los diagramas de rayos X. Así mismo, se observan partículas de mica y otras pseudoexagonales atribuibles a caolinita.

En resumen, este horizonte parece formado por dos clases de minerales, los que provienen de la descomposición de la pizarra como proceso continuo en el tiempo y los originados en procesos anteriores que han permanecido relictos. Entre los primeros se encuentran las micas y cloritas ferroalumínicas que provienen directamente de la roca madre, interestratificados biotita-vermiculita y clorita-vermiculita que, igual que la vermiculita hidroxiferroalumínica, derivan de la alteración y evolución de las biotitas de las pizarras, y caolinita como mineral de neoformación. Al segundo grupo de minerales pertenecen especialmente los óxidos ferromagnéticos de hierro, que al no existir en proporciones detectables en el horizonte superficial y, por tanto, no proceder por iluviación, indican que el horizonte B pertenece a un suelo más antiguo enterrado por un coluvionamiento que ha dado origen al horizonte A actual.

El diagrama de polvo del horizonte BC contiene las difracciones características de las micas, caolinitas y cuarzo, además de una difracción de intensidad media-débil a $14,47 \text{ \AA}$ que podría corresponder a clorita o vermiculita. El diagrama de agregados orientados de la muestra saturada en magnesio presenta una difracción fuerte a $14,47 \text{ \AA}$, otra muy fuerte a $10,04 \text{ \AA}$ y, por último, una fuerte a $7,19 \text{ \AA}$. El mineral de 14 \AA no hincha cuando se trata con etilenglicol ni con DMSO, mientras que sí lo hace con este último la caolinita, cuya difracción a $7,14 \text{ \AA}$ pasa a $11,47 \text{ \AA}$, quedando una difracción de media a débil a $7,30 \text{ \AA}$ que es achacable al segundo orden del mineral de 14 \AA . Cuando se calienta a 550°C la difracción a 14 \AA se convierte en una banda débil a $12,61 - 11,47 \text{ \AA}$, que puede achacarse a una clorita hinchable ferroaluminica o una vermiculita hidroxialuminica.

El diagrama de ATD presenta efectos endotérmicos a 115°C , 205°C , 578°C y 662°C y exotérmicos a 348°C y 942°C . Estos efectos corresponden a los que podría presentar una mezcla de caolinita con una proporción menor de vermiculita aluminica y oxihidróxidos de hierro de tipo ferrihidrita y lepidocrocita, principalmente.

La fotografía al scanning presenta una serie de formas alargadas que corresponden a paquetes de láminas dispuestas de canto. El espectro E.5.05 hace pensar que

se trata de micas de tipo moscovita. Así mismo, también se observan algunas formas pseudoexagonales de tamaño mucho menor y cuyo espectro (E.5.06) demuestra que se trata de óxidos de hierro, por lo que pueden atribuirse a la presencia de pequeñas cantidades de hematites.

El horizonte 2C presenta un diagrama de difracción de rayos X en polvo, donde destacan por su intensidad las líneas a 9,93 Å, 4,98 Å, 4,43 Å, 3,32 Å, 2,97 Å, 2,56 Å, que indica el predominio de las micas en una mezcla con caolinita, cuarzo, un mineral de 14 Å (probablemente clorita) y pequeñas cantidades de feldespatos.

En el diagrama de agregados orientados se aprecia una difracción fuerte a 14,01 Å, una muy fuerte a 9,92 Å y otra fuerte a 7,13 Å. Cuando se trata con etilenglicol, la difracción a 14 Å permanece, sin apreciarse otra a espaciados superiores que implicaría hinchamiento. El tratamiento con DMSO produce una nueva difracción a 11,04 Å que corresponde al complejo interlaminar que este reactivo forma con la caolinita. La difracción a 7,07 Å de intensidad media restante es achacable al segundo orden del mineral de 14 Å. El tratamiento con HCl produce un desdoblamiento, resultando una difracción a 14 Å de menor intensidad y una banda de poca intensidad a 12,61 Å. El calentamiento a 550°C produce la desaparición de la difracción a 7 Å y

el colapsamiento de la de 14 Å a 11,93 Å. Por lo tanto, el mineral de 14 Å debe ser un intergrado clorita-vermiculita hidroxialumínica.

El diagrama de ATD presenta efectos endotérmicos a 125°C (fuerte), 295°C (muy débil), 573°C (muy fuerte) y 650°C (muy débil) y exotérmicos a 343°C (débil) y 930°C (débil). Estos efectos pueden corresponder a los que presentaría una mezcla de mica con caolinita, clorita y pequeñas cantidades de lepidocrocita.

La fotografía al scanning muestra frecuentes partículas planas (micas), algunos nódulos de cuarzo y formas pseudoexagonales muy pequeñas (hematites). La fotografía correspondiente a la roca madre presenta un conjunto de partículas planares atribuibles a micas y otras poliédricas de cuarzo, el espectro general que refleja la composición de la zona fotografiada es el E.5.04.

De todo lo comentado anteriormente, el perfil corresponde a un suelo con evolución incipiente, cuyo horizonte B fue enterrado por un coluvionamiento, como se pone de manifiesto por la presencia de minerales ferromagnéticos, que, posteriormente, ha seguido su evolución paralela al resto del perfil. Los diferentes horizontes no presentan grandes variaciones en el contenido de arcilla ni en la mineralogía de ésta, si se

exceptúa el horizonte superficial.

El gran predominio de las micas en la fracción arcilla de todos los horizontes así como en la roca original, pone de manifiesto la juventud del suelo. Por otro lado, la presencia de intergrados clorita-vermiculita, y minerales interestratificados biotita-vermiculita y moscovita-vermiculita, que constituyen pasos intermedios en la neoformación de caolinita, indica la actualidad de los procesos de evolución del suelo que tiende hacia otro de mayor grado de desarrollo y mayores tasas de liberación y acumulación de hierro libre y amorfo. En la acumulación de este hierro hay que resaltar el proceso de lavado lateral, lo que está de acuerdo con la posición fisiográfica del perfil.

Perfil VI.

En el diagrama de difracción de rayos X de la muestra en polvo del horizonte Ah se observa que la caolinita es el componente principal de la fracción arcilla, seguido de las micas, cuarzo y un mineral a 14 Å que podría ser clorita y/o vermiculita. Otras difracciones a 24,52 Å (muy débil) y a 11,62 Å (muy débil) son indicativas de la presencia de una pequeña cantidad de interestratificado biotita-vermiculita, además de una proporción muy pequeña de feldespatos.

Los diagramas de agregados orientados confirman las difracciones anteriores aumentando sus intensidades. Con etilenglicol dichas difracciones permanecen, mientras que con DMSO se produce el hinchamiento de la caolinita a 11,18 Å, casi en su totalidad, y la difracción a 14 Å pasa a 18,78 Å. Por calentamiento a 550°C desaparece el pico a 7 Å y disminuye fuertemente de intensidad el de 14 Å, convirtiéndose en una banda 12 - 14 Å. Esto indica que, probablemente, se trate de una clorita hinchable o una vermiculita parcialmente intercalada por hidróxido de aluminio. El diagrama de difracción realizado sobre la fracción separada por la acción de un campo magnético presenta una serie de difracciones atribuibles a una presencia importante de magnetita, proporciones bajas de maghemita, hematites y goetita.

El diagrama de ATD presenta efectos endotérmicos a 115°C, 147°C, 295°C, 545°C y 780°C y exotérmicos a 745°C y 880°C, lo que hace pensar en una posible mezcla de mica, clorita y caolinita con pequeñas cantidades de goetita.

La fotografía al scanning presenta gran variedad de formas, desde partículas planas de micas a nódulos silíceos, pasando por cuerpos de tamaño muy pequeño que se presentan oscuros en la foto y que corresponden a óxidos de hierro. Quizás lo más relevante sean las

partículas de aspecto fibroso, cuyas composiciones son muy variables. Dichas composiciones quedan reflejadas en los espectros E.6.01 (partícula clara central) y E.6.02 (conglomerado de partículas del ángulo inferior izquierdo) que indican que pertenecen a intergradados mica-vermiculita.

El diagrama correspondiente al espectro de absorción de infrarrojos presenta dos absorciones nítidas a 3700 cm^{-1} y 3620 cm^{-1} y dos pequeños hombros a 3660 y 3640 cm^{-1} además de una banda ancha a 3440 cm^{-1} . Estas absorciones corresponden a la zona de vibración de los OH en los silicatos laminares, identificando las cuatro primeras a la caolinita, mientras que la última corresponde a las vibraciones de los OH de la estructura de la ferrihidrita, incluyendo también agua absorbida por la ferrihidrita, a la que corresponde la banda a 1635 cm^{-1} . El resto de las bandas permite ratificar la presencia de caolinita, micas, oxihidróxidos y óxidos de hierro, hematites y goetita principalmente.

El diagrama de rayos X de polvo del horizonte 2A presenta las difracciones características de las micas, caolinita, cuarzo, un mineral de 14 \AA , probablemente clorita y/o vermiculita y una pequeña proporción de

talco y feldespatos.

El diagrama de agregados orientados presenta difracciones a 14,24 Å de intensidad fuerte, 10,39 Å muy fuerte y otra a 7,36 Å fuerte. Por tratamiento con DMSO, la caolinita (difracción a 7,36 Å) hincha a 11,18 Å por formación del complejo interlaminar, quedando una difracción de baja intensidad a 7,13 Å. El mineral de 14,24 Å mantiene una difracción de intensidad muy baja pasando la mayor parte a dar difracción a 18,39 Å por haberse formado el complejo correspondiente. Tratando la muestra con etilenglicol el mineral de 14 Å pasa en su mayor parte a 18,01 Å, lo que indica que la difracción de 14 Å corresponde a un mezcla de dos minerales (previsiblemente clorita y vermiculita) o el mineral no forma complejo en su totalidad. Por calentamiento a 550°C desaparece la difracción a 7 Å y la de 14 Å se convierte en una banda difusa y débil entre 14 y 11 Å. Este hecho permite deducir que el mineral que da la difracción a 14 Å debe ser una vermiculita parcialmente intercalada con aluminio en coordinación octaédrica con OH.

El diagrama de rayos X con tubo de Cr realizado sobre la muestra separada por la acción de un campo magnético presenta las difracciones características de micas, goetita, maghemita, magnetita ambos en proporciones muy bajas y pequeñas cantidades de

lepidocrocita.

El diagrama de análisis térmico diferencial muestra los mismos efectos que el correspondiente al horizonte más superficial, por lo que se hace la misma deducción en cuanto a la presencia de minerales, es decir, están presentes micas, vermiculita y/o clorita, caolinita y pequeñas cantidades de goetita.

La fotografía al scanning muestra partículas de aspecto fibroso cuya composición viene determinada por el espectro 6.03. Este parece corresponder a sericitas provenientes de la microdivisión de moscovitas o, dado el alto contenido en aluminio, a una interestratificación de vermiculita con aluminio en coordinación octaédrica con OH. Las partículas planas corresponden a micas, presentando el espectro de composición E.6.04. Así mismo, se aprecian algunas partículas pseudoexagonales de caolinita.

La fracción arcilla de este horizonte está constituida, por lo tanto, por una mezcla de micas como mineral mayoritario, caolinita, vermiculita parcialmente intercalada por aluminio coordinado con OH, cuarzo, goetita, y pequeñas cantidades de talco, feldespatos, magnetita y trazas de lepidocrocita.

El diagrama de difracción de la muestra en polvo

correspondiente al horizonte 2Bt presenta una serie de difracciones de las que se deduce que los minerales mayoritarios son: uno de 14 Å (presumiblemente vermiculita), micas, caolinita y en menores proporciones cuarzo, junto con cantidades muy pequeñas de feldespatos.

El diagrama de agregados orientados presenta difracciones a 25,23 Å (muy débil), 14,47 Å (muy fuerte), 12,26 Å (débil), 10,04 Å (muy fuerte) y 7,24 Å (fuerte). Puede suponerse que las difracciones a 25,23 Å y 12,26 Å corresponden a un interestratificado biotita-vermiculita, la de 10,04 Å a las micas y una parte de la intensidad de la difracción a 7 Å a caolinita, siendo el resto consecuencia del segundo orden de difracción del mineral de 14 Å. Una parte del mineral de 14 Å forma complejo interlaminaar con DMSO, dando una banda de difracción entre 18 y 20 Å. Al mismo tiempo, parte de la difracción a 7 Å pasa a 11,18 Å y otra se mantiene. De la misma forma, el tratamiento con etilenglicol produce parcialmente complejo con el mineral de 14 Å, dando difracción a 17 Å. El calentamiento a 550°C tiene como consecuencia la desaparición de las difracciones a 14 Å y 7 Å y la aparición de una banda de muy pequeña intensidad entre 12,27 Å y 11,04 Å. De todo ello puede deducirse que la fracción arcilla de este horizonte debe estar constituida por micas, vermiculita, vermiculita hidroxialumínica, caolinita y un interestratificado

biotita-vermiculita, junto con cuarzo y pequeñas cantidades de feldespatos.

El diagrama de ATD registra efectos endotérmicos a 210°C y 635°C y un exotérmico a 930°C, lo que podría corresponder a una mezcla de caolinita, vermiculita y mica.

El espectro de absorción de infrarrojo presenta en la zona de vibración de los OH absorciones a 3700 cm^{-1} , 3660 cm^{-1} , 3625 cm^{-1} que corresponden a la caolinita, y una banda a 3440 cm^{-1} debida a la vibración de los hidróxilos de la estructura de la ferrihidrita. Así mismo, se registran absorciones a 1630 cm^{-1} , 1400 cm^{-1} , 1270 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} , 970 cm^{-1} , 910 cm^{-1} , 830 cm^{-1} , 800 cm^{-1} , 750 cm^{-1} , 690 cm^{-1} , 525 cm^{-1} , 460 cm^{-1} , 350 cm^{-1} y 270 cm^{-1} , que corresponden a caolinita, micas, hematites y goetita.

La fotografía al scanning muestra un conjunto de partículas laminares con diversa exfoliación y algunas con aspecto fibroso como la del borde superior derecho cuyo espectro (E.6.05) muestra que está compuesta de SiO_2 y Al_2O_3 de forma casi exclusiva con cantidades muy pequeñas de K_2O y Fe_2O_3 . Esta composición parece indicar que se trata probablemente de un intergrado mica-vermiculita alumínica. La mayoría de las otras partículas son de mica por lo que el espectro general de

esta zona (E.6.09) presenta contenidos en hierro y potasio superiores al E.6.05.

El diagrama de polvo correspondiente al horizonte 2BC muestra que su fracción arcilla está compuesta principalmente por micas, caolinita, cuarzo, un mineral de 14 Å (probablemente clorita) y pequeñas cantidades de feldespatos.

El diagrama de agregados orientados presenta difracciones a 24,52 Å (muy débil), 14,01 Å (fuerte), 12,26 Å (débil), 10,04 Å (muy fuerte) y 7,13 Å (fuerte). Las difracciones a 24,52 Å y 12,26 Å indican la presencia de una cantidad muy pequeña de interestratificado mica-vermiculita. La difracción a 10,04 Å corresponde a las micas y la de 7,13 Å, a la caolinita y segundo orden del mineral de 14 Å. Este último no hincha con etilenglicol ni con DMSO, colapsando a 12,67 Å al calentarlo a 550°C. Esto parece indicar que se trata de una clorita cuya capa de brucita ha sido sustituida por gibsita con alta sustitución de aluminio por hierro.

El diagrama de ATD registra efectos endotérmicos a 140°C, 285°C y 579°C y efectos exotérmicos a 349°C y 929°C que son atribuibles a una mezcla de caolinita, mica, en menor proporción clorita y cantidades muy pequeñas de goetita y lepidocrocita.

La fotografía al scanning presenta partículas en forma de láminas atribuibles a micas con recubrimiento de algunos óxidos de hierro de tamaño de grano muy pequeño, otras poliédricas que podrían corresponder a micas alteradas y partículas exagonales de caolinita.

En el diagrama de difracción de rayos X de polvo de la pizarra, las difracciones a 9,90 Å, 4,45 Å, 3,32 Å, 2,97 Å, 2,64 Å, 2,56 Å, 2,44 Å, 2,17 Å, 1,99 Å, 1,54 Å y 1,49 Å son características de una mezcla de micas (especialmente moscovita y biotita), las difracciones a 7,07 Å, 3,54 Å y 2,35 Å delatan la presencia de caolinita, las que se registran a 14,01 Å, 4,71 Å, además de las anteriores de la caolinita y la 2,56 Å de las micas, indican la presencia de clorita; siguiendo en proporción a estos componentes también se identifican las difracciones del cuarzo y, en cantidades menores lepidocrocita, andalucita e ilmenita.

El diagrama de agregados orientados mejora las definiciones de las difracciones de la caolinita, micas y clorita en sus índices (0,0,1). El tratamiento con DMSO produce una difracción a 11,18 Å a consecuencia de la formación del complejo interlamilar con la caolinita, la difracción a 14 Å permanece sin variar, no apareciendo otras a espaciados superiores. Al calentar a 550°C desaparece la difracción a 7 Å y colapsa la de 14 Å a 11,77 Å. Por tratamiento con HCl en caliente

desaparece la difracción a 14 Å y disminuye de intensidad la de 7 Å. Todos estos datos están a favor de una composición mineralógica de la arcilla en la que predominan las micas, acompañadas de clorita férrica y/o ferrico-alumínica y caolinita.

El diagrama de análisis térmico diferencial presenta efectos endotérmicos a 153°C (fuerte), 276°C (débil), 561°C (fuerte), 580°C (débil), 703°C (débil) y 860°C (muy débil), además de un exotérmico débil a 935°C. Estos efectos térmicos están de acuerdo con la composición mineralógica deducida de los diagramas de rayos X.

Al observar al microscopio electrónico de barrido una preparación de esta muestra en sentido transversal (foto 1), se detectan partículas planas de alto contenido en hierro (espectro E.6.06) que deben corresponder a láminas de mica con recubrimientos de óxidos de hierro. Además, se observan frecuentes paquetes de micas alteradas con acumulación de hierro en los bordes (espectro E.6.07). La preparación realizada en el sentido del plano de exfoliación de las pizarras presenta partículas de mica de diverso tamaño y grado de alteración cuya composición media se presenta en el espectro E.6.08. El diagrama de difracción de rayos X realizado sobre esta misma preparación contiene las difracciones que caracterizan a una mezcla de micas como

mineral ampliamente predominante, cuarzo y pequeñas cantidades de clorita.

La composición mineralógica de los horizontes y material original parece indicar que se trata de un suelo en el que los procesos edafogénicos han tenido una intensidad relativa. En efecto, el perfil presenta poca variación granulométrica en profundidad exceptuando el acusado descenso en arcilla del horizonte 2BC. El hierro libre sigue una secuencia paralela a la fracción arcilla, presentándose mayores variaciones en el hierro amorfo y total con aumentos acusados en el horizonte 2Bt, como cabía esperar. El mayor contenido en hierro total del horizonte 2Bt corresponde a un fuerte aumento en el hierro estructural de los silicatos laminares, principalmente. Los horizontes A y 2A contienen minerales ferromagnéticos, lo cual concuerda con el contenido en materia orgánica de estos horizontes, aceptada la influencia determinante de ésta en la formación de aquellos. La presencia de lepidocrocita como hierro libre en todo el perfil es indicativo de una aireación insuficiente, sin llegar a presentar carácter hidromorfo.

Este perfil representa un estadio de evolución más avanzado que el correspondiente al perfil V. La evolución edáfica puede considerarse actual como pone de manifiesto la existencia de vermiculita

hidroxialumínica, con alta sustitución de Al por Fe, que proviene de la alteración de las biotitas presentes en alta proporción en las pizarras. El porcentaje de vermiculita disminuye al pasar del horizonte A al 2A y aumenta fuertemente en el 2Bt para desaparecer prácticamente en el 2BC. Por otro lado, la presencia de interestratificados biotita-vermiculita refrendan la actualidad de los procesos edáficos pudiéndose preveer su evolución hacia un suelo hidromorfo, debido a la neoformación de arcilla y a su posición fisiográfica en el terreno.

Perfil VII.

El diagrama de difracción de rayos X de polvo que corresponde al horizonte Ah presenta las difracciones características de las micas, caolinita y cuarzo, además de una muy débil a 12,26 Å, otra débil a 14,01 Å y una muy débil a 24,50 Å. La primera y tercera se atribuyen a una interestratificación mica-vermiculita y la segunda a clorita y/o vermiculita.

El diagrama de agregados orientados de la muestra sometida a tratamiento con HCl en caliente, registra las mismas difracciones que el de agregado orientado saturado en Mg^{++} , aunque de menor intensidad. Calentado a 550°C aparece una difracción fuerte a 10 Å y otra muy débil a 11.77 Å. El etilenglicol no produce

hinchamiento del mineral de 14 Å. El tratamiento con DMSO da origen a una difracción fuerte a 11,18 Å correspondiente al complejo con la caolinita y otra muy débil a 18,39 Å, mientras que la difracción a 14 Å permanece con una intensidad casi igual a la que presentaba antes del tratamiento y la de 7 Å disminuye a algo menos de la mitad. Por ello, la difracción a 14 Å puede atribuirse a una mezcla de clorita aluminico-férrica y vermiculita parcialmente intercalada por Al en coordinación octaédrica con OH, o a un intergrado clorita-vermiculita. De acuerdo con estos datos, la fracción arcilla está constituida por micas, predominantemente, caolinita, cuarzo, óxidos y oxihidróxidos de hierro, pequeñas cantidades de clorita y menores de vermiculita o intergrado clorita-vermiculita e interestratificados mica-vermiculita.

El diagrama de rayos X correspondiente a la fracción separada por la acción de un campo magnético presenta las difracciones características de goetita, lepidocrocita, maghemita y ferrihidrita .

En la fotografía al scanning se aprecian partículas de forma alargadas que por su espectro (E.7.01) parecen corresponder a micas; partículas exagonales de caolinita y otras planas irregulares que por su espectro (E.7.02) deben corresponder a micas alteradas sobre las que se han depositado hierro y aluminio en forma de óxidos de

tamaño muy pequeño.

El diagrama de difracción de rayos X de polvo del horizonte AB presenta las difracciones que caracterizan a las micas, caolinita y cuarzo, así como una difracción a 14,01 Å atribuible a vermiculita hidroxialumínica y otras a 12 y 24 Å correspondientes al interestratificado mica-vermiculita. Comparando el diagrama de este horizonte con el del A se observa su similitud, siendo únicamente de destacar el aumento en la proporción de caolinita y otro pequeño del interestratificado mica-vermiculita.

La fotografía al scanning muestra partículas exagonales de caolinita (E.7.03) y formas planas irregulares de mica (E.04).

El horizonte Bt1 presenta un diagrama de difracción de rayos X de polvo muy similar al del horizonte anterior, del que se diferencia solo en un aumento de caolinita, que pasa a ser el mineral mayoritario y en la desaparición del intergrado mica-vermiculita.

El diagrama de agregados orientados saturado en Mg^{++} y tratado con DMSO registra una difracción muy fuerte a 11,18 Å correspondiente al complejo formado con la caolinita y otra de fuerte intensidad a 7,13 Å, atribuible al segundo orden del mineral de 14 Å, y a una

pequeña parte de caolinita, que no ha formado complejo. El tratamiento con etilenglicol produce una difracción débil a 17,66 Å. El calentamiento a 350°C produce una difracción muy débil a 12,44 Å y la desaparición de la de 14 Å, por lo que se deduce que dicha difracción a 14 Å corresponde a una clorita hinchable, a una vermiculita y/o a un intergrado clorita-vermiculita.

El diagrama de difracción de rayos X de la fracción separada por la acción de un campo magnético presenta las difracciones características de la hematites, goetita y maghemita, junto con las de cuarzo y micas.

Se han realizado dos diagramas de absorción de infrarrojos, uno sobre la muestra natural y otro sobre la muestra previamente calentada a 350°C. Se ha elegido esta temperatura teniendo en cuenta los datos de variaciones estructurales puestas de manifiesto por rayos X y la existencia, como se verá más adelante en el ATD, de un efecto exotérmico a 347°C. En el diagrama de la muestra natural, la banda a 840 cm^{-1} es exclusiva de las micas, la banda ancha entre 1020 y 1150 cm^{-1} , que corresponde a las vibraciones de tensión Si-O, incluye las de las micas, caolinita y clorita. Las bandas de absorción correspondientes a los grupos hidróxilos aparecen a frecuencias excepcionalmente altas, caracterizando a la caolinita y las micas, y la banda ancha a 3510 cm^{-1} , a un mineral tipo ferrihidrita con

una probable sustitución de Fe por Al. La caolinita, por otro lado, se identifica por la banda a 940 cm^{-1} y el cuarzo, por las bandas a 775 y 375 cm^{-1} . El calentamiento a 350°C tiene como consecuencia un descenso de las frecuencias de vibración de los OH a los valores esperados para las caolinitas y las micas. La banda a 3510 cm^{-1} se transforma en un hombro a 3120 cm^{-1} , lo que probablemente indique la pérdida de agua de hidratación y una pérdida parcial de OH sustituyéndose por O^- . Este efecto es general, es decir todas, las bandas aparecen, en la muestra previamente calentada, a frecuencias más bajas que en la muestra natural.

El diagrama de ATD presenta un efecto endotérmico a 137°C correspondiente a la pérdida de agua de hidratación y cristalización. El endotérmico a 347°C , como se ha visto anteriormente, corresponde a una reordenación de la red de la clorita-Al hinchable. El endotérmico a 588°C se debe a la pérdida de OH como agua de la caolinita y clorita. El exotérmico a 930°C es consecuencia de las reacciones de recristalización y sinterización de los óxidos formados anteriormente.

La fotografía al scanning muestra partículas exagonales de caolinita, formas planas irregulares de mica y numerosas partículas muy pequeñas pseudoexagonales de hematites y esféricas de

ferrihidrita.

El horizonte Bt2 presenta un diagrama de difracción de rayos X, a partir del cual se deduce el predominio de la caolinita en la fracción arcilla, seguida por micas y clorita y, en cantidades pequeñas, goetita y hematites.

El diagrama de análisis térmico diferencial presenta un efecto endotérmico a 145°C que corresponde a la pérdida de agua de adsorción y de cristalización de la ferrihidrita. El endotérmico a 270°C es la consecuencia de la deshidratación de la goetita. El exotérmico a 336°C puede corresponder a la lepidocrocita y/o a la redistribución de la red de la clorita alumínica o ferrico-alumínica. El fuerte efecto endotérmico a 592°C es consecuencia de la pérdida de agua proveniente de los OH de las estructuras de la caolinita y clorita. La clorita da también el endotérmico a 638°C que aparece muy débil. El fuerte efecto exotérmico a 933°C es debido a la caolinita.

En el diagrama de absorción de infrarrojos las bandas a 3675, 3660 y 3600 cm^{-1} , junto con la registrada a 940 cm^{-1} , son características de la caolinita y las bandas a 830 y 1020 cm^{-1} , de la mica. Las bandas 340, 470 y 530 cm^{-1} corresponden a la existencia de hematites, la presencia de lepidocrocita se establece a

partir de las absorciones a 1020, 1160 y 745 cm^{-1} , las bandas a 890 y 795 cm^{-1} corresponden a goetita.

La fotografía al scanning presenta partículas exagonales de caolinita, algunas de micas y muy numerosas partículas muy pequeñas de ferrihidrita y hematites.

En el horizonte BC, el diagrama de difracción de rayos X indica que la caolinita es el mineral presente en mayor proporción seguido de las micas, cuarzo y clorita aluminica, junto con una pequeña cantidad de interestratificado mica-vermiculita.

El diagrama de análisis térmico diferencial registra un efecto endotérmico a 144°C que corresponde a la pérdida de agua de hidratación y de cristalización de la ferrihidrita. El efecto endotérmico a 291°C se debe a la deshidratación de la goetita y el exotérmico a 350°C, a la lepidocrocita. La deshidratación de la caolinita por pérdida de OH está desplazada a mayor temperatura por la presencia de clorita, teniendo lugar el endotérmico a 594°C. El exotérmico a 929°C corresponde a la caolinita.

La fotografía al scanning presenta un conjunto de partículas planas de caolinita (E.7.06) con alguna lámina de mica alterada, nódulos de sílice y algunos

óxidos de hierro de tamaño muy pequeño. La composición de conjunto viene reflejada por el espectro E.7.16.

El diagrama de difracción de rayos X de polvo correspondiente al horizonte C presenta un grupo de difracciones por las que se deduce que la caolinita es el componente mayoritario de la fracción arcilla, seguido por las micas, un mineral a 14 Å y posibles interstratificaciones mica-illita representadas por las difracciones a 19,62 Å y 9,11 Å. Las micas deben ser dioctaédricas, como se deduce por la presencia de la difracción a 1,49 Å y la ausencia de la de 1,53 Å. El diagrama de agregados orientados intensifica las difracciones a 7, 10 y 14 Å, y permite ver una difracción débil a 28,47 Å. El tratamiento con DMSO produce el hinchamiento parcial de la caolinita y el paso del mineral de 14 Å a una banda entre 17 y 25 Å. El calentamiento produce la desaparición de la difracción a 14 Å, que pasa a un doblete a 12,6 - 11,3 Å, y la disminución de intensidad de la difracción a 7 Å. En resumen, se deduce que la caolinita es el mineral predominante en el perfil, seguido de las micas (moscovita principalmente), un intergrado clorita hinchable-vermiculita hidroxialumínica y, en pequeñas cantidades, un interstratificado mica-vermiculita.

El diagrama de ATD presenta un doble efecto endotérmico a 136 y 160°C que se atribuye a la pérdida

de agua de hidratación y a la cristalización de la ferrihidrita. El débil efecto endotérmico a 275°C corresponde a la pérdida de los OH de la goetita. El exotérmico a 335°C corresponde por un lado a la lepidocrocita y por otro a la redistribución en la red de los interestratificados. Los efectos exotérmico a 917°C y endotérmico a 580°C corresponden a la caolinita.

La fotografía obtenida al microscopio electrónico de barrido presenta frecuentes partículas de caolinita, algunas de micas (E.7.07), granos de sílice libre y algunas partículas muy pequeñas de óxido de hierro (probablemente hematites).

El diagrama de rayos X de la pizarra en contacto con el horizonte C presenta un grupo de difracciones características de las micas, mezcla de dioctaédricas y trioctaédricas como lo indican las difracciones a 1,49 y 1,53 Å, clorita, caolinita y cuarzo. Presenta además una difracción muy débil a 18,39 Å y otra algo más intensa a 8,84 Å que podrían indicar la presencia de un intergrado mica-caolinita.

El diagrama de agregados orientados aumenta las intensidades de las difracciones, permitiendo detectar con mayor nitidez la difracción a 18,39 Å y otra muy débil a 29,42 Å. El tratamiento con HCl en caliente hace desaparecer las difracciones a 14 Å y espaciados

superiores y la disminución de intensidad de la de 7 Å. El calentamiento a 550°C produce el colapsamiento del mineral de 14 Å a 11,32 Å, la desaparición de las difracciones correspondientes a espaciados superiores a 14 Å y la difracción a 7 Å. El tratamiento con DMSO origina una difracción de intensidad media a 11,18 Å, que corresponde a la formación del complejo con la caolinita, aunque la difracción a 7 Å permanece casi con la misma intensidad. Finalmente, la difracción a 14 Å disminuye de intensidad, apareciendo bandas a 21,53 Å y 31,25 Å que incluyen la difracción a 17,65 Å. De todo lo anterior puede deducirse que la pizarra está constituida por micas di- y trioctaédricas, clorita alumínica o ferrico-alumínica hinchable, cantidades menores de caolinita, cuarzo y proporciones muy pequeñas de interestratificados clorita-vermiculita e intergrado mica-caolinita.

El diagrama de análisis térmico diferencial presenta efectos endotérmicos a 147, 557, 615 y 830°C, teniendo lugar las reacciones exotérmicas a 330 y 905°C, lo que parece corresponder a una mezcla de caolinita y clorita ferro-alumínica.

Para el examen al scanning se han preparado dos muestras A y B. La preparación A a bajos aumentos presenta una morfología de una superficie irregular con abundantes núcleos de secreción parecidos a cráteres.

El espectro E.7.08 corresponde a la zona exterior a los cráteres y el E.7.09, al interior. Comparando ambos se ve que la zona interna presenta un contenido apreciablemente mayor de potasio que la externa, el hierro y aluminio también aumentan en detrimento de la sílice. La fotografía siguiente corresponde a la zona exterior a los cráteres, en ella pueden observarse láminas de mica con diverso grado de alteración y recubrimientos en los bordes de óxidos y oxihidróxidos de hierro y aluminio, y alguna partícula exagonal de caolinita (E.7.10). La fotografía siguiente muestra láminas de mica parcialmente alterada (E.7.11), algunas cloritas y frecuentes nódulos de sílice. El diagrama de difracción de rayos X de esta preparación registra un grupo de difracciones a partir de las cuales se deduce que las micas (predominantemente trioctaédricas como lo demuestra el índice 0,6,0 con difracción a 1,54 Å) son el componente predominante, existiendo también pequeñas cantidades de cuarzo, clorita y caolinita. La preparación B contiene paquetes como el 1 (borde superior derecho) cuya composición (E.7.12) indica un posible interestratificado mica-vermiculita, partículas que corresponden a cloritas ferro-alumínicas (E.7.13) como la 2 (al lado de la 1 de forma parecida, más al centro) y láminas de mica y prismas de cuarzo (E.7.14). La foto x3.500 presenta frecuentes láminas de mica (E.7.15) y cloritas con alguna partícula de caolinita. El diagrama de difracción de rayos X de esta preparación

demuestra que las micas han disminuido en proporción, aumentando la clorita.

El diagrama de difracción de rayos X de polvo de la pizarra R3 presenta difracciones que caracterizan a las micas como mineral mayoritario en una mezcla de di- y trioctaédricas, como lo indican las difracciones a 1,54Å y 1.50 Å. El segundo mineral en importancia es la clorita seguida de cuarzo, caolinita y trazas de wollastonita férrica y forsterita.

El diagrama de agregados orientados presenta una difracción muy fuerte a 10,01 Å y dos débiles a 14,24 Å y 7,23 Å. El tratamiento con DMSO produce una difracción a 11,18 Å de intensidad media y una gran disminución de intensidad de la de 7 Å. El tratamiento con etilenglicol no produce cambios en el diagrama. El calentamiento a 550°C tiene como consecuencia la desaparición de la difracción a 7 Å y el colapsamiento a 11,94 Å de la de 14 Å. Por lo tanto, se puede deducir que existe una pequeña cantidad de caolinita presente y que la clorita es del tipo aluminico o aluminico-férrico.

Mediante el análisis térmico diferencial, se detectan efectos endotérmicos a 153°C, 540°C, 572°C, 628°C y 750°C, además de un exotérmico débil a 923°C. Esta serie de efectos térmicos podría corresponder a una mezcla de clorita, mica, cuarzo y pequeñas cantidades de

caolinita.

La fotografía al scanning muestra frecuentes partículas de mica con alteración en los bordes (E.7.18), clorita y partículas en forma de estrella (E.7.19) que corresponden a óxidos u oxihidróxidos de hierro que, probablemente, provienen de la ferrihidrita.

El diagrama de difracción de rayos X de polvo de la pizarra R4 presenta un conjunto de difracciones que corresponden a las micas como componente mayoritario, clorita, cuarzo y en menores cantidades caolinita y talco.

El diagrama de agregados orientados presenta tres difracciones nítidas a 14,24, 10,04 y 7,13 Å. Cuando se calienta a 550°C, la difracción a 7 Å desaparece y la de 14 colapsa a 11,62 Å. El tratamiento con etilenglicol no produce variaciones sobre el diagrama original. El tratamiento con DMSO produce una difracción a 11,18 Å que corresponde al complejo de la caolinita y la línea a 14 Å permanece. De todo ello se deduce que el mineral a 14 Å debe ser una clorita aluminica o ferro-aluminica.

El diagrama de ATD presenta una serie de efectos endo y exotérmicos que se corresponden con una mezcla de clorita con pequeñas cantidades de caolinita y algunos oxihidróxidos de hierro.

La fotografía al scanning presenta micas con alteración en los bordes, cloritas con rasgos de alteración y algunas partículas sueltas formando recubrimientos de óxidos de hierro y/o aluminio.

La pizarra R5 produce un diagrama de difracción de rayos X de polvo del que se deduce que las micas di y trioctaédricas son los minerales presentes en mayor proporción, seguidos de la clorita, cuarzo, goetita y pequeñas cantidades de caolinita, ferrihidrita, silimanita y trazas de forsterita.

El diagrama de agregados orientados presenta una difracción muy fuerte a 9,93 Å y débiles a 7,13 y 14,01 Å. El tratamiento con etilenglicol no origina cambios en el diagrama. El tratamiento con DMSO produce una difracción a 11,04 Å y una fuerte disminución de intensidad en la de 7 Å; la de 14 Å permanece invariable. El calentamiento a 550°C tiene como consecuencia que el mineral a 14 Å colapsa a 12 Å y hace desaparecer la de 7 Å. Estos datos demuestran la presencia de una pequeña cantidad de caolinita y la naturaleza aluminica o ferroaluminica de la clorita

El diagrama de ATD presenta un conjunto de efectos endo y exotérmicos que corresponden a una mezcla de ferrihidrita, goetita, cuarzo, clorita y pequeñas cantidades de caolinita.

Debido a las heterogeneidades de la pizarra se han realizado diferentes preparaciones para su examen al microscopio electrónico de barrido.

La preparación A presenta una morfología con abundantes hoquedades, cuyos bordes están constituidos por mica alterada según se desprende del espectro E.7.21. El interior de los cráteres presenta el espectro E.7.22 que indica la presencia de micas sin alterar; la zona se presenta como una lámina continua a 10.000 aumentos. El diagrama de rayos X correspondiente a esta preparación, presenta una serie de difracciones que convienen a una presencia mayoritaria de micas trioctaédricas con cuarzo y pequeñas cantidades de clorita.

La preparación B presenta una fotografía al scanning en la que se aprecian formas redondeadas como copos con tendencia a formar exágonos y pequeños cilindros emergiendo de ellas, así como partículas planares de micas. A las partículas en forma de copos corresponde el E.7.19, y las formas cilíndricas presentan el espectro E.7.20 lo que indica que, tanto en un caso, como en el otro, se trata de compuestos de hierro (óxidos u oxihidróxidos), correspondiendo, probablemente las formas redondeadas a aglomeraciones de partículas pseudoesféricas de ferrihidrita y, las

cilíndricas a goetita. El diagrama de rayos X de esta preparación presenta una serie de difracciones características de una presencia mayoritaria de cloritas junto con micas y cuarzo, presentándose, otras difracciones pertenecientes a la ferrihidrita y a lepidocrocita. Estos dos minerales parecen formarse "in situ" por la alteración de las cloritas ferro-alumínicas, pudiéndose observar en la fotografía la tendencia evolutiva de la ferrihidrita hacia la hematites, sin que se haya alcanzado esta segunda estructura por estabilización debida a la presencia de abundante sílice.

La preparación C contiene dos zonas perfectamente diferenciadas. La primera presenta forma de esponja y un espectro (E.7.23) que conviene a un esqueleto de silimanita-fayalita o almandina que soportaba cristales de clorita y mica. Las micas quedan dentro de los huecos de la matriz como se pone de manifiesto por su espectro (E.7.24). La segunda está constituida por un gran número de estrellas y aglomeraciones de las mismas, que se depositan sobre las láminas de mica o sobre la matriz anterior. A estas estrellas corresponde el E.7.25 que demuestra su naturaleza férrica con pequeñas cantidades de silicio y potasio, que se aprecian, probablemente debidas a contaminación por las micas próximas. En el diagrama de rayos X realizado en esta preparación se encuentran las difracciones características de las

micas, clorita, cuarzo y cantidades menores de ferrihidrita, goetita, sillimanita y fayalita. Esta composición permite atribuir la forma de estrella a una recristalización de la ferrihidrita causada por la presencia de cuarzo y aluminosilicatos.

El diagrama de difracción de rayos X de la pizarra R6 indica una presencia mayoritaria de micas acompañadas de clorita y cuarzo.

El diagrama de agregados orientados presenta una difracción muy intensa a 10,04 Å, intensa a 14,24 Å, y media a 7,09 Å. El tratamiento con etilenglicol no produce cambios en el diagrama. El DMSO produce complejo con la caolinita (difracción a 11,18 Å) mientras que el mineral de 14 Å no hincha. El calentamiento a 550°C produce en colapsamiento del mineral de 14 Å a 12 Å y la desaparición de la difracción a 7 Å. Es decir, estos cambios en las difracciones indican que el mineral de 14 Å es una clorita aluminica, existiendo una pequeña proporción de caolinita.

El diagrama de ATD, con efectos endotérmicos a 160°C, 545°C y 725°C y un pequeño exotérmico a 345°C, corrobora los datos obtenidos por rayos X.

En la fotografía al microscopio electrónico de barrido aparecen frecuentes láminas cuyo espectro

(E.7.27) demuestra la presencia de moscovita, principalmente, partículas de clorita y algunas aisladas de caolinita.

La pizarra R7 ofrece un diagrama de difracción de rayos X identificable con las micas como componente mayoritario predominando dentro de las trioctaédricas, acompañadas de clorita y cuarzo, pequeñas cantidades de caolinita y proporciones muy bajas de feldespatos y wollastonita férrica.

El diagrama de agregados orientados registra difracciones a 7,13 Å, fuerte, 10,04 Å muy fuerte y 14,24 Å, de media a fuerte. El tratamiento con etilenglicol no produce variaciones en el diagrama. Con DMSO se produce una difracción a 11,18 Å débil sin disminución apreciable en la intensidad de las anteriores difracciones. El calentamiento a 550°C tiene como consecuencia la desaparición de las difracciones a 7 y 14 Å y la aparición de una nueva banda a 12,44 Å. Esto permite identificar la posible clorita del diagrama de polvo como alumínica y/o ferro-alumínica.

Las fotografías al scanning presentan abundantes nódulos de ferrihidrita y clorita. El espectro de esta zona (E.7.28) indica un alto contenido en hierro, silicio y aluminio.

En la roca R8 (pizarra mosqueada) se han separado algunos nódulos que presenta en su morfología para proceder a su análisis e identificación. Analizando el diagrama de difracción de rayos X de polvo de dichos nódulos se deduce que las micas son el componente mayoritario, acompañado de clorita, cuarzo, lepidocrocita, goetita y ferrihidrita.

El análisis al scanning muestra partículas formadas por paquetes planares que corresponden a cloritas (E.7.29), y alguna caolinita. Así mismo aparecen algunas láminas en proceso de enrollamiento cuyo espectro (E.7.30) conviene a cloritas alteradas en vías de formar metahalloisita.

En resumen, el perfil VII representa a un suelo con alto grado de evolución como se pone de manifiesto por los porcentajes de arcilla de los horizontes, así como por los fuertes incrementos de hierro amorfo y libre de los horizontes Bt1 y Bt2 que implican una acumulación por lavado importante. La evolución del perfil viene determinada entre otros factores por el fuerte aumento en la proporción de caolinita en los horizontes argílicos, simultáneo a la disminución de micas y cloritas.

La alteración del material original comienza en los nódulos de la pizarra mosqueada, más ricos en clorita

ferro-alumínica. Esta alteración produce Fe^{++} , Fe^{+++} y Al^{+++} que se hidrolizan y precipitan en buena parte "in situ" constituyendo núcleos ácidos que suministran protones para que continúe la alteración y el ataque de las micas. Este proceso explica la presencia, en toda la masa del perfil e incluso en la roca madre, de ferrihidrita, que se estabiliza por la presencia de geles de aluminio y SiO_2 , además de lepidocrocita.

El paso siguiente es la alteración de las micas. Las bases se liberan y se pierden por lavado, formándose interestratificados mica-vermiculita, clorita-vermiculita que se alteran más rápidamente y originan caolinita. Así pues, la clorita tiene en el perfil dos orígenes diferentes, uno como componente del material original y otro por neoformación como paso intermedio hacia la caolinita.

El hierro liberado precipita formando ferrihidrita que evoluciona hacia hematites directamente, a goetita o a lepidocrocita, siempre que no tenga lugar un proceso de estabilización que permita su recristalización y formación de redes estables como los cristales que se han encontrado en este suelo.

La presencia de minerales ferromagnéticos en el horizonte superficial es atribuible al efecto que sobre el hierro liberado por alteración ejerce la materia

orgánica, complejándolo. La destrucción del quelato por cambios en el Eh del medio, temperatura, etc., favorece la formación de lepidocrocita, que tras un proceso de calentamiento evolucionaría a maghemita. Teniendo en cuenta que la temperatura necesaria para este proceso es de 280°C y que la maghemita no se encuentra en el material original, hay que admitir su formación en el medio edáfico como consecuencia de los incendios periódicos que se producen en el área. La presencia de una vegetación de naturaleza pirofítica apoya esta hipótesis.

3.2.6 Discusión de la catena.

Esta catena se ubica entre el Ronquillo y el Pantano de Cala (urbanización Lagos del Serrano). Los suelos están soportados por un sustrato geológico, constituido por pizarras devónicas y pizarras mosqueadas con intrusiones de cuarcitas de varios centímetros que aparecen en las direcciones de fractura. El relieve es de ondulado a suavemente ondulado.

Para abordar el estudio de la dinámica edafogenética de la zona se han seleccionado cuatro perfiles de suelos en situaciones fisiográficas diferentes: el perfil IV se sitúa en la zona alta de una

ladera con pendiente clase 3 (inclinado) y corresponde a un suelo con escaso grado de desarrollo (Lithic Xerorthent). El perfil V está a media ladera con una pendiente clase 1 (suavemente inclinado), presentando un grado de evolución moderado, pero que permite la diferenciación de un horizonte B, clasificándose como Dystric Xerochrept. Este suelo por su drenaje interno y externo y condiciones de aireación tiende hacia un suelo rojo. El perfil VI, localizado en una depresión con relieve casi llano, tiene un desarrollo importante (150 cm) y un grado de evolución apreciable (Haploxeralf). Su situación fisiográfica y condiciones de drenaje dificultan su evolución hacia un suelo rojo y probablemente tienda hacia un suelo hidromorfo. El perfil VII, ubicado en la parte baja de la ladera con una pendiente suavemente inclinada, corresponde a un suelo rojo con el máximo grado de evolución que se da en esta zona (Ultic Palexeralf).

El proceso edáfico tiene lugar en un medio ácido, con drenaje que va de moderadamente bien drenado (clase 3) a excesivamente bien drenado (clase 6) lo que favorece la acidez y la desaturación, así como el arrastre de coloides.

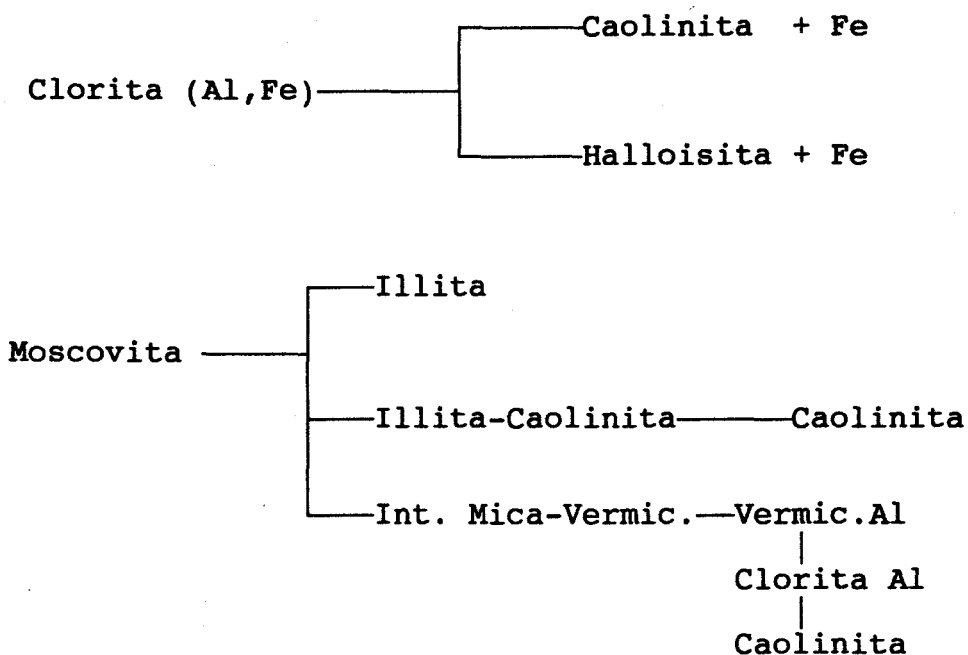
La fracción fina de los suelos representa, por su tamaño de grano, la principal fuente de información sobre la evolución edáfica. Su gran superficie

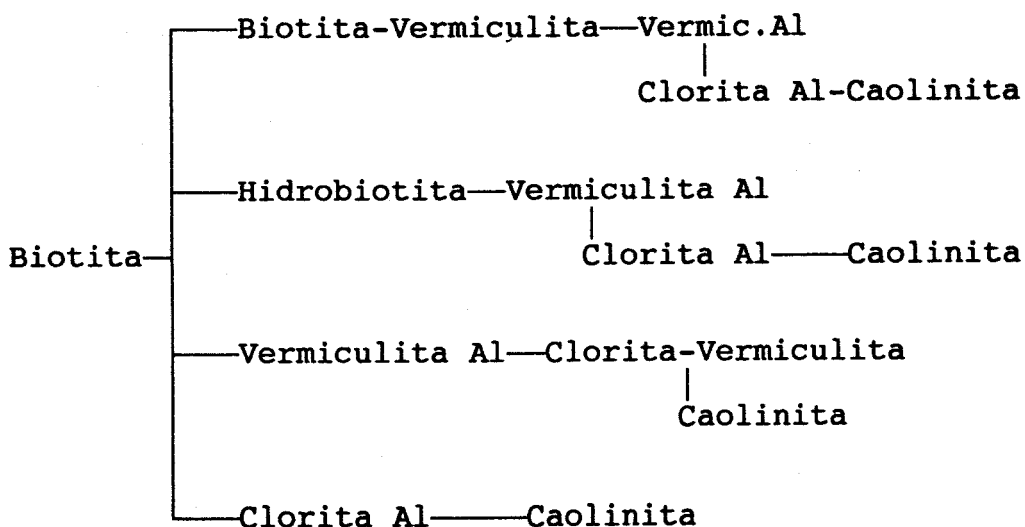
específica favorece en gran medida el desarrollo de las reacciones químicas y fisico-químicas que constituyen los procesos edafogenéticos, entre los que destacan el de neoformación de arcilla. Es por ello por lo que se hace especial hincapié en el estudio de la mineralogía de esta fracción granulométrica.

El material original de estos suelos es una pizarra compuesta, básicamente, por micas (moscovita y biotita, principalmente, aunque no se descarta la presencia de pequeñas cantidades de paragonita), clorita y cuarzo. Dicha pizarra contiene pequeñas secreciones en forma de nódulos verdosos (de ahí su nombre de "pizarra mosqueada") que presentan un contenido en clorita alumínica superior al resto de la pizarra. A partir de ellos comienza su alteración, produciéndose una segregación de hierro y aluminio que por hidrólisis suministran protones al medio y se extiende la alteración a las micas por liberación del potasio interlaminar. La alteración de las biotitas libera más hierro y aluminio que en parte se recombinan y en parte quedan libres evolucionando en el perfil.

La alteración de las cloritas puede conducir a la formación de caolinita o halloisita, mientras que la de las biotitas origina un interestratificado biotita-vermiculita que evoluciona en primer lugar a vermiculita hidroxialumínica y finalmente a caolinita (Thorez,

1989). En medios con una buena aireación se produce también la oxidación de la biotita que pierde hierro en los huecos octaédricos y origina illita trioctaédrica (Fordham, 1990). Esta illita da lugar a la formación de vermiculita hidroxialumínica. Por otro lado, la moscovita puede originar illita, que evoluciona a través de un intergrado illita-caolinita y de ahí a caolinita (Thorez, 1989), o formar un interestratificado mica-vermiculita (Icole, 1973) que da lugar a vermiculita hidroxialumínica, ésta forma clorita alumínica y como producto terminal, caolinita. Como productos intermedios pueden originarse interestratificados clorita-vermiculita. Así pues los mecanismos de evolución de estos suelos se pueden esquematizar como sigue:





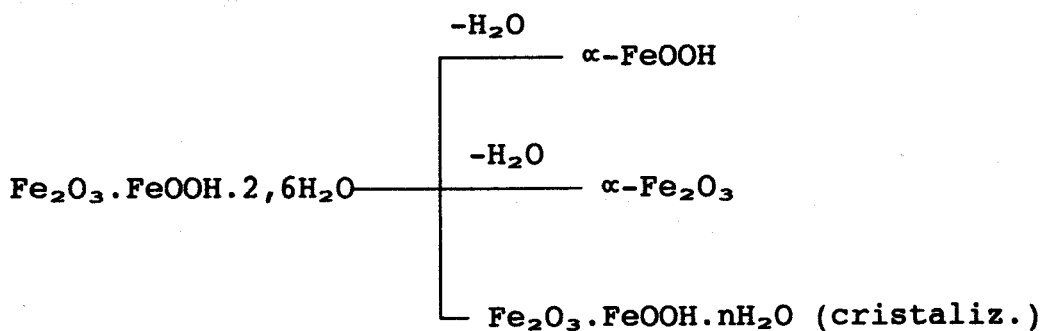
La presencia de intergrados illita-caolinita e interestratificados biotita-vermiculita, moscovita-vermiculita y clorita-vermiculita es indicativa de la actualidad del proceso edafogénico, y, por tanto, de la rubefacción, aunque dadas sus proporciones en el suelo, la intensidad de dicho proceso es poco acusada en la actualidad.

El hierro liberado por la alteración de la clorita se solubiliza en parte, especialmente el hierro ferroso, precipitando en otra zona del perfil bien aireada como hidróxido férrico. El hierro que permanece en el lugar de alteración lo hace como ferrihidrita, que puede evolucionar o estabilizarse.

La liberación de hierro ferroso de las cloritas y biotitas explica la detección de pequeñas cantidades de lepidocrocita en zonas bien aireadas. En medios con

mayor confinamiento, la coexistencia de hierro ferroso y férrico, con equilibrio dependiente del Eh del medio, puede dar lugar a la formación de núcleos de cristalización de magnetita. En los horizontes superficiales, los materiales ferromagnéticos deben su existencia, en la mayoría de los casos, a los efectos quelantes de la materia orgánica.

El hierro precipitado en diversos puntos del perfil forma rápidamente ferrihidrita, la cual puede seguir uno de los caminos siguientes.



La ferrihidrita puede deshidratarse formando directamente goetita o hematites, pero, también puede estabilizarse por la presencia de cuarzo, alúmina y caolinita, recristalizando en estructuras estables cuya morfología al scanning aparece como estrellas. La cristalización de la ferrihidrita está favorecida por la presencia de iones ferrosos provenientes de la actividad microbiana (Karim, 1984). En la cristalización de la ferrihidrita se pueden incorporar cantidades significativas de Si por medio de enlaces Si-O-Fe

(Carlson y Schwertmann, 1981; Karim, 1984). Así pues, una posible fórmula de la ferrihidrita cristalizada es:



Como se verá más adelante existe una fuerte correlación entre el índice de rubefacción y el contenido en hierro libre (cristalino y amorfo). Esta correlación es sólo válida en medios bien aireados, así pues puede afirmarse que no sólo es función de su contenido sino también de sus formas. La correlación entre el índice de rubefacción y el hierro amorfo también es significativa. En efecto, en suelos bien drenados la ferrihidrita contribuye a la rubefacción del suelo por sí misma (Kemp, 1985), y especialmente cuando está bien cristalizada. La deshidratación de la ferrihidrita conduce a la formación de goetita y hematites, habiendo sido la contribución de esta última a la rubefacción objeto de numerosos trabajos. En ambientes con menor aireación la rubefacción estaría impedida por favorecerse la formación de lepidocrocita. Finalmente en medios confinados se favorece la formación de lepidocrocita e incluso magnetita.

3.3. SUSCEPTIBILIDAD MAGNETICA.

El contenido y formas del hierro en el suelo es sumamente importante en los estudios edafogenéticos (Duchaufour, 1975). Esta importancia viene determinada, por su capacidad para formar quelatos con la materia húmica, su solubilidad variable dependiendo del grado de oxidación (función del Eh), su posibilidad para formar coloides que pueden evolucionar en distintas direcciones dependiendo del medio en el que encuentren y, por último, por su capacidad de integrarse en las estructuras de algunos minerales de la arcilla. Por ello, el contenido y formas con que se presenta en los suelos suministra una valiosísima información acerca de su evolución. Numerosos autores han utilizado las determinaciones del contenido y formas de hierro en el suelo para establecer su génesis (Paneque et al., 1971; Taylor et al., 1974; Chukhrov et al., 1973; Arduino et al., 1986). Pero si el conocimiento del hierro es importante en los estudios edafogenéticos en general, en el caso concreto de la rubefacción es imprescindible el conocimiento exhaustivo de su formas en el suelo, y las posibles evoluciones de las mismas, así como los factores que las determinan (Clemente et al., 1976; Paneque et al., 1976, etc.).

Los métodos tradicionales de estudio (rayos X,

análisis térmico diferencial, métodos de extracción química, etc.) suministran información acerca de la cantidad de hierro extraíble por un determinado reactivo y de la especie de que se trata, cuando las proporciones son suficientes y están bien cristalizadas. Ahora bien, en los suelos se suelen presentar mezclas de materiales con distinto grado de cristalinidad y en proporciones muy variables, y no siempre una fracción presente en pequeña proporción ha de tener poca importancia en la edafogénesis.

La determinación de la susceptibilidad magnética del suelo, combinada con otras técnicas, puede suministrar una importante información complementaria en los estudios de evolución del suelo. En este sentido varios autores han usado esta técnica para el conocimiento de la mineralogía de los suelos (Prasad et al., 1968; Fine y Singer, 1989; Fine et al., 1989; Alekseyev et al., 1989; etc.).

La determinación de la susceptibilidad magnética se ha llevado a cabo mediante una adaptación del método de la balanza de Gouy. Dicha susceptibilidad varía con la temperatura a la que se realiza la medición (Mullins, 1977) y está influenciada por el tamaño de la muestra (Fine et al., 1989) y la forma de los granos de la misma (Mullins, 1977).

La contribución a la susceptibilidad magnética de la forma de grano del material puede determinarse por:

$$K = f_i K_i / (1 + N_i K_i) \quad (\text{Mullins, 1977})$$

siendo: $K = X \cdot d$

donde d es la densidad del material, K es la susceptibilidad observada, K_i la susceptibilidad intrínseca de cada grano de material, f_i la fracción de volumen de los granos de forma i , N_i es el factor de magnetización que a su vez es función de la forma de grano.

Admitiendo que para el tamaño con el que se trabaja, las partículas presentan formas pseudoesféricas o cilíndricas que tienen relaciones $h/D > 0.7$, el valor de N para estas partículas será de 0.33, y por lo tanto en todos los casos se da que $N \gg K_i$ por lo que se puede admitir la simplificación siguiente:

$$K = f_i \cdot K_i$$

que es válida para todo el conjunto de sustancias paramagnéticas. No obstante, cuando se trabaja con compuestos ferromagnéticos es más apropiado usar:

paramagnéticas. No obstante, cuando se trabaja con compuestos ferromagnéticos es más apropiado usar:

$$K = f_i / N_i$$

En el estudio del suelo la complejidad es mayor ya que al distinto tamaño y forma de grano, se unen la presencia de compuestos muy diferentes, que van desde diamagnéticos hasta ferromagnéticos, por lo que la susceptibilidad medida corresponde a:

$$X_m = \sum X_i \cdot f_i$$

siendo: X_m la susceptibilidad determinada.

X_i la susceptibilidad correspondiente al componente i .

f_i la proporción con que se presenta el componente i .

Para mezclas que contienen componentes ferromagnéticos, Fine y Singer (1989) establecen la siguiente simplificación:

$$X_m = X_i \cdot f_i$$

La susceptibilidad magnética se ha calculado a través de la siguiente expresión:

$$10^6 \cdot X_m = \tau \cdot (\Delta w + d) \cdot M / w \quad \text{Kettle (1971)}$$

donde: τ es el parámetro del tubo usado.

d es la pérdida de peso experimentada por el tubo para cada campo aplicado en mg.

Δw variación de peso de la muestra en mg.

w peso de la muestra en gramos

M es el peso molecular del compuesto.

En la determinación de τ y d en cada campo se ha usado para el calibrado $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ de $X = 16,44 \cdot 10^{-6}$ con valores de campo variables de 0,1 a 1 Amperio-vuelta.

Como el suelo es una mezcla de minerales diversos no se puede trabajar con la susceptibilidad magnética molar, por lo que se hará con la másica, calculada por la expresión:

$$\bar{X} = \frac{1}{n \cdot w} \cdot \sum \tau_i \cdot (w_i + d_i)$$

En la que la w_i medida para cada campo es en realidad:

$$w_i = \sum_{j=1}^{j=m} \Delta w_j$$

siendo m el número de componentes de la mezcla. Por tanto, es posible determinar la X_m de un compuesto en la

mezcla, siempre que éste pueda eliminarse de la misma.

En el caso de los suelos, el tratamiento con oxalato-oxálico en la oscuridad (método McKeage) extrae solo el hierro amorfo o pseudocristalino cuyo límite está marcado por la ferrihidrita. Suponiendo que todo el hierro extraído por este método corresponde a ferrihidrita, se puede calcular la susceptibilidad magnética de esta última por la expresión:

$$X_m = \frac{M}{n \cdot f \cdot w} \cdot \sum_{i=1}^n [\Delta X_i \cdot w - \tau_i \cdot [(\sum_{j=1}^{m-1} \Delta w_{ij} + d_i) \cdot (1 + 1/f - 1) + d_i]] \quad (1)$$

donde: M es el peso molecular de la ferrihidrita (se acepta la fórmula propuesta por Russell).

n el número de campos empleado en la medida.

f es el tanto por uno de ferrihidrita en el suelo.

ΔX_i la diferencia de susceptibilidad observada con y sin ferrihidrita para cada campo.

w el peso de muestra en la primera determinación

τ_i el parámetro del tubo para el campo i.

d_i la pérdida de peso del tubo para el campo i.

$\sum_{j=1}^{m-1} \Delta w_{ij}$ el aumento de peso observado para cada campo i en la muestra una vez eliminados

los amorfos.

En las tablas 5.1 y 5.2 se presentan los valores de

la susceptibilidad magnética de los suelos y pizarras, así como la susceptibilidad de los mismos una vez extraídos los amorfos y el hierro libre cristalino. Igualmente se incluye la susceptibilidad magnética correspondiente a los amorfos determinada por la fórmula (1) y la calculada por la simplificación de Fine y Singer (1989). En la tabla 5.3 se presentan las susceptibilidades magnéticas halladas para los compuestos más frecuentes en los suelos objeto de este estudio, cuyos valores hallados son acordes con el rango de variación establecido por las determinaciones de otros autores (Mullins, 1977; etc.). Hay que resaltar la diferencia de susceptibilidades entre la caolinita bien cristalizada y la pobremente cristalizada, siendo la primera diamagnética, como cabe esperar, y la segunda paramagnética, debido a la presencia de hierro en su estructura. De la misma forma el alto valor encontrado para la metahalloisita se debe a la proporción de hierro que esta incorpora. De la observación de los datos de estas tablas se deduce:

En todos los perfiles, excepto en el V, los horizontes superficiales presentan altos valores de X, lo que indica la presencia de una pequeña proporción de algún mineral ferromagnético (magnetita o maghemita, principalmente). Los altos valores que presenta la susceptibilidad magnética en los horizontes superficiales se correlacionan positivamente con el

contenido de humus del horizonte (como puede observarse en la matriz de correlaciones, tabla 6.2) coincidiendo con los estudios llevados a cabo por Vadyunina y Babanin (1972). La fuerte correlación con el Ca^{++} de cambio, cuyos valores máximos se alcanzan en los horizontes superficiales, es indicativo de una estrecha relación entre un humus que tiene afinidad por el calcio y la susceptibilidad magnética, por ser, probablemente, este tipo de humus el que tenga mayor facilidad de formación de quelatos con el hierro.

En la catena de la Quiruela los valores de X en los horizontes superficiales son del orden de la que presenta la ferrihidrita, mientras que en la del Serrano llegan casi a duplicarlos. Sin embargo, teniendo en cuenta la baja proporción de dicho mineral, como se deduce de los contenidos en Fe_o , el valor de X se debe más a la contribución de la maghemita o magnetita que a la ferrihidrita. Teniendo en cuenta que la maghemita se disuelve con facilidad en solución oxalato-oxálico, mientras que la magnetita es prácticamente insoluble (Fine y Singer, 1989), se puede afirmar que es la presencia de maghemita la que produce los altos valores de X. En la tabla 5.4 se presentan los porcentajes estimados de maghemita extraída como amorfo en cada horizonte. Es de destacar en esta catena, el alto valor de X en el horizonte AB del perfil II que es paralelo a un aumento en Fe_o , lo que puede ser indicio de un

enriquecimiento en ese horizonte por iluviación. Hay que resaltar, no obstante, los altos valores de susceptibilidad después de eliminar los amorfos (X_{so}), indicando la disolución parcial de la maghemita por este tratamiento, que se disuelve totalmente cuando se emplea el método de Endredy (1963).

Los horizontes más profundos presentan valores de X más próximos a los correspondientes a los óxidos y oxihidróxidos de hierro, pero cuando se tiene en cuenta su proporción, hay que admitir la existencia de cantidades muy pequeñas de materiales ferromagnéticos.

Las pizarras tienen valores de X inferiores a los de los óxidos de hierro y a los de la mayoría de silicatos laminares, situándose en torno al de la moscovita, como se verá más adelante.

Los valores de la susceptibilidad magnética correspondiente a los amorfos (X_{Feo} y X'_{Feo}) son muy altos sobrepasando ampliamente a la X de la ferrihidrita y acercándose al que corresponde a la maghemita. Sin embargo, existen grandes diferencias entre los horizontes superficiales y los más profundos de forma que en los horizontes más arcillosos y con mayor proporción de amorfos, la susceptibilidad de estos se acerca más a la de la ferrihidrita. Esto queda suficientemente clarificado en la tabla 5.4, que

presenta la cantidad de maghemita estimada en los amorfos y en el hierro libre cristalino, así como la proporción de ferrihidrita de cada horizonte.

Los valores del $X'Fe_o$, en general, son más altos que los determinados a partir de la fórmula 1 (XFe_o). Esta diferencia es consecuencia de que en el método propuesto se tienen en cuenta por un lado, todos los componentes extraídos con el tratamiento McKeage (previsiblemente $Fe(OH)_3$, $Fe_2O_3 \cdot FeOOH \cdot 2,6H_2O$, $Al(OH)_3$ y $Al_2O_3 \cdot AlOOH \cdot 2,6H_2O$), y por otro se considera la susceptibilidad magnética del suelo una vez eliminado el primer componente, mientras que tales parámetros no se consideran en la simplificación de Fine y Singer (1989). Es de destacar la fuerte correlación existente entre ambos valores como puede observarse en la gráfica doblemente logarítmica de ambos valores.

De la observación de dicha tabla se desprende que la presencia de maghemita disminuye con la profundidad, mientras que la ferrihidrita aumenta de forma espectacular en los horizontes argílicos. El mismo efecto se observa en relación al contenido de maghemita en la fracción de hierro libre cristalino, disminuyendo en profundidad y aumentando fuertemente los óxidos y oxihidróxidos paramagnéticos en los horizontes argílicos.

A la vista de los datos anteriores se puede deducir que en los horizontes superficiales de todos los perfiles tiene lugar la formación de maghemita con cristalinidades y tamaños diferentes aunque siempre pequeños, lo que le permite una cierta movilidad en el perfil y explica su extracción en parte con los amorfos.

Los bajos valores de X, una vez extraído el hierro libre, indican que el tratamiento con oxalato-oxálico elimina todos los óxidos y oxihidróxidos de hierro libres del suelo. Esto lo corrobora la composición mineralógica, determinada anteriormente para estos suelos. En consecuencia cualquier tratamiento posterior (HCl por ejemplo) actúa eliminando hierro estructural y no libre.

Comparando los valores de la susceptibilidad de los minerales de la tabla 5.3 con la de los suelos y pizarras tratados con oxalato-oxálico (X_{OE}), y teniendo en cuenta la contribución negativa del cuarzo presente, se deduce que los mayores contenidos en micas (biotita, principalmente) se dan en los horizontes superficiales. Los perfiles de la catena de la Quiruela presentan en sus horizontes de mayor acumulación, valores comprendidos entre 6,6 y 2,3, lo que puede ser indicativo de una composición eminentemente caolinítica junto con alguna mica. La catena del Serrano, sin embargo, presenta valores mayores para los horizontes B

de sus perfiles oscilando entre 14,2 y 11,4. Esto es consecuencia del contenido en clorita ferrico-alumínica de la roca madre y de la existencia de intergrados illita-caolinita y mica-vermiculita. De todas formas, es significativo que conforme aumenta el grado de evolución disminuye la susceptibilidad, siendo esta observación válida para ambas catenas.

3.4. Relaciones entre las formas de hierro.

En las tablas 3.1 y 3.2 se recogen los resultados de las distintas formas de hierro, así como las razones más significativas entre ellos.

En primer lugar se determina el Fe total (1) mediante ataque triácido.

En una muestra paralela se valora el hierro amorfo (2) utilizando el método de McKeage (1966). A continuación se lava y se extrae el hierro libre (3) (Endredy, 1963). Sobre la misma muestra se hace un tratamiento con HCl 4N en el objeto de extraer el hierro de la estructura de silicatos tales como clorita, interestratificados de clorita y otros muy alterados (4), así mismo, se pretende también extraer cualquier pequeño resto de hematites muy bien cristalizada que no se hubiera solubilizado en el tratamiento anterior. Con objeto de poder interpretar correctamente este valor se continua con un tratamiento térmico (450°C) y extracción con HCl 4N en caliente. Este hierro (5) correspondería a la estructura de minerales en vías de alteración y/o de neoformación.

Un índice significativo de la intensidad del proceso de edafización sería el valor del hierro procedente de la alteración de los materiales originales

redistribución por lavado en el suelo incipiente, es decir, solo afecta a los primeros centímetros. Esta alteración superficial, se refleja en el valor del Fe libre cristalino (3.15%) y sobre todo en el del hierro extraído con HCl (2.52%) correspondiente a minerales en vías de alteración que es el más alto en el conjunto de los perfiles de la catena.

Si se consideran en conjunto todas las formas de hierro liberadas y aquellas fácilmente extraíbles por pertenecer a estructuras minerales en fase de alteración (2,3,4 y 5), puede observarse que el horizonte edáfico presenta un valor de 6,07% muy superior al del material original inmediatamente subyacente, 1,55%. Por el contrario, este muestra un contenido en hierro estructural (minerales no alterados) prácticamente doble que el del suelo (2,96% frente al 1,58%, respectivamente).

En resumen, a partir de los datos de hierro, puede deducirse que el perfil I corresponde a un suelo poco desarrollado, debido a su posición fisiográfica en alto de ladera, pero con un fuerte proceso de alteración del material original, al menos en su parte superficial. Quizás el proceso edáfico más importante sea el lavado lateral, como parece ponerlo de manifiesto, no solo el escaso desarrollo de horizonte sino también en el bajo contenido en hierro de la roca subyacente R (4.51%), si

se compara este último con los equivalentes de los perfiles II y III.

El perfil II presenta, en su conjunto, los valores más altos de hierro, si bien existe una distribución bastante regular en él. El contenido más elevado (8,48%) corresponde al horizonte B, lo que es indicativo de un proceso de lavado bien marcado y, por tanto, de una mayor evolución edáfica que el perfil I. Este hecho se pone de manifiesto, así mismo, en el porcentaje de hierro amorfo (0,56% en el horizonte AB) y sobre todo en el de hierro libre que alcanza el 4,70% en el horizonte textural. La fuerte liberación de hierro hace que el posterior tratamiento con HCl 4N en caliente extraiga menor cantidad del correspondiente al estructural en minerales alterados que apenas supera el 1%, salvo en el horizonte superficial. Finalmente, el hierro residual (columna 8) muestra valores similares al del horizonte edáfico del perfil anterior, lo que parece indicar que pertenece a minerales difícilmente alterables.

De lo anteriormente expuesto, puede deducirse que el perfil II corresponde a un suelo más evolucionado con un proceso de alteración más intenso y una redistribución no demasiado acentuada del hierro a través de un proceso de lavado. El resultado es la formación de un horizonte argílico, aunque no muy bien definido, que presenta coloración rojiza debido

probablemente al hierro amorfo.

El perfil III muestra diferencias marcadas en los valores de hierro total de los distintos horizontes. En efecto, los dos horizontes superficiales presentan contenidos inferiores al 6%, superando el 8% en el Bt, y disminuyendo en los más profundos. En esta distribución del hierro hay que destacar el descenso entre los horizontes Ah y E (5,80% y 5,17% respectivamente) y, la acumulación en el Bt (8,14%), señalada anteriormente.

Los contenidos en hierro amorfo aumentan respecto al perfil II, siendo más del doble en el horizonte Ah y prácticamente el doble en el Bt (0,95%). Conviene destacar que, como ocurre en el caso del hierro total, existe un descenso apreciable al pasar del horizonte Ah (0,34%) al E (0,17%). Igualmente, es de resaltar la intensificación del color rojo del suelo sobre todo en el horizonte Bt, como puede observarse en la descripción morfológica del perfil.

El hierro libre determinado por el método de Endredy presenta unos valores similares a los del perfil anterior, si bien existe diferencia en cuanto a su distribución. Una vez más hay que destacar el descenso entre los horizontes Ah (3.85%) y E (2.40%) y el valor del horizonte Bt (5.05%) que es el más alto en el conjunto de la catena. Esta fuerte liberación de hierro

se refleja en los bajos porcentajes del extraído con HCl, cuyos valores siguen una secuencia paralela a la de las otras formas, es decir, descenso en el horizonte E (0,88%) y aumento en el Bt (1,45%). La única excepción es el paso entre este horizonte y el siguiente, BC, donde se aprecia un aumento, por otro lado lógico ya que se trata de un horizonte de transición hacia el material original y, por tanto, con mayor contenido en minerales en vías de alteración. Quizás donde más clara aparece la secuencia general de variación del hierro en el perfil, sea en la columna 7, donde se recoge el total relacionado con la alteración (suma de los 2,3,4 y 5). En efecto, puede observarse el descenso en el horizonte E, el mayor contenido del Bt y la disminución hacia el material original a través del horizonte de transición BC. Finalmente, el hierro residual o perteneciente a la red estructural de minerales no alterados presenta valores bajos no superándose el 1% más que en el horizonte E, donde es menor el contenido en fracciones finas del suelo. En los horizontes R aumenta como corresponde a un material original menos alterado que en el "solum".

En resumen, los valores de las diferentes formas de hierro y su distribución en el perfil ponen de manifiesto una avanzada evolución del suelo donde cabe destacar la formación de un horizonte de eluviación, otro argílico bien definido y una intensificación del

color rojo paralelo al aumento en hierro amorfo.

Quizás más significativos que los valores absolutos de las diferentes formas de hierro sean las razones entre ellos, sobre todo comparándolas entre los distintos perfiles que conforman la catena.

Las razones hierro amorfo/total y hierro libre/total aumentan desde el suelo menos desarrollado (perfil I) hasta el más evolucionado (perfil III) con variaciones dentro de cada perfil que confirman lo anteriormente comentado. En efecto, el perfil I presenta un valor bajo de la primera razón en su único horizonte edáfico (2,0) que se repite en el horizonte superficial del segundo estadio de evolución (perfil II). En este perfil aumenta, bruscamente, en los horizontes de transición (6,8) y argílico (5,3) y se mantiene en el perfil III desde la superficie (5,9), alcanzando el máximo valor en el horizonte argílico (11,7), siendo el de mayor evolución y color rojo más intenso. En este perfil hay que destacar el descenso del valor de esta razón al pasar del primero al segundo horizonte (5,9 y 3,3, respectivamente), circunstancia que pone de manifiesto una vez más la formación de un horizonte de eluviación y, por tanto, su mayor evolución.

La segunda razón (libre/total) presenta una secuencia de variación similar a la primera, tanto entre

los perfiles como dentro de cada uno de ellos. Si acaso conviene resaltar, su incremento en el material original desde el primer perfil (17,5) al tercero (34,1), pasando por el valor intermedio del segundo (27,7).

El paralelismo de estas dos razones se confirma cuando se hallan los valores de la razón entre ellas, es decir, amorfo/libre. En la tabla 3.1 se observa como crece con la mayor evolución del perfil y, de nuevo los valores más altos corresponden a los horizontes de transición y argílico del perfil III (13,2 y 18,8, respectivamente).

Como se ha indicado anteriormente, además del hierro amorfo y libre, se ha determinado el hierro extraído con HCl 4N antes y después de tratar las muestras a 450°C. Estos cuatro valores se consideran el hierro producto de la alteración (libre o en minerales alterados) y su diferencia con el total corresponderá al hierro constitutivo de estructuras minerales no alteradas. Lógicamente, sus razones respecto al hierro total variarán de forma inversa y ambas tendrán gran relación con los procesos edáficos, y por tanto, con el grado de desarrollo de los perfiles.

La primera presenta un valor comprendido entre 75 y 80 en los perfiles I y II, manteniéndose a mayor profundidad en este último, lo que indica un proceso de

edafización más avanzado como consecuencia de una alteración más profunda. Esta alteración se evidencia cuando se llega al material original y donde el valor de la razón desciende bruscamente a 34,4 y 42,1 en los perfiles I y II respectivamente. En el perfil III, los valores son más elevados (cercaos e incluso superiores a 90) y se mantienen a mayor profundidad. Así mismo, descienden bruscamente en el material original.

Como se ha indicado, la razón hierro de minerales inalterados/hierro total varía de forma inversa a la anterior y las consecuencias que pueden deducirse de ella serán similares. Sólo resaltar el valor más alto del horizonte E (31.9) del perfil III que apoya su definición como horizonte de eluviación.

Quizá el cociente entre estas dos razones (7/8) marque más diferencias entre los perfiles I y II, por un lado, y el perfil III, por otro. En efecto, este cociente tiene un valor comprendido entre 3 y 4 para los dos primeros y llega a alcanzar 14,7 en el tercero. De nuevo conviene resaltar la singularidad del valor que presenta el horizonte E (2,1) del perfil III y sobre todo su variación respecto al horizonte inmediatamente superior (14,7) y al inmediatamente inferior (13,0). En todos los perfiles, este cociente desciende bruscamente en el material original oscilando entre 0,5 y 1,0.

Resumiendo, los contenidos en las diferentes formas de hierro y sus razones más significativas ponen en evidencia que se trata de una catena con un importante proceso de alteración. Este proceso aumenta en intensidad y en profundidad desde el perfil I al perfil III, donde, si se toma como referencia los horizontes superficial y argílico, puede observarse que más del 90% es hierro procedente de la alteración y de este, más del 70% es hierro libre cristalino, principalmente, y amorfo.

La tendencia evolutiva hacia el perfil III (Typic Rhodoxeralf) parece evidente, siendo la posición fisiográfica de cada uno de los perfiles la determinante del grado de desarrollo del suelo.

3.4.2 Catena Serrano.

Las pizarras que dan lugar a los suelos de esta catena presentan contenidos en hierro relativamente altos, y del mismo orden que los de la catena anterior. Sólo los primeros niveles de pizarra del perfil VII muestran contenidos más bajos (3 a 4%) pero si se sigue profundizando, a 115 cm ya se supera el 6% y a 200 cm, el 8% e incluso el 9%. Si se comparan estos valores con los del "solum", puede apreciarse que prácticamente todo el hierro del material original permanece en los

diferentes horizontes, si bien existe una redistribución, tanto más acusada cuanto más evolucionado es el perfil.

El perfil I es el único que muestra una clara pérdida de hierro en el horizonte edáfico (5,38%) frente al del material original (7,87%). Este hecho se explica por estar situado en alto de ladera y presentar la pendiente más acusada en la catena, admitiéndose, por tanto, un lavado lateral que puede ser importante. A pesar de este lavado, el hierro libre cristalino es mayor en superficie (2,14%) que en el material original (1,45%), lo que indica un proceso de alteración claro, aunque no demasiado intenso, como puede deducirse de los bajos valores del hierro extraído con HCl tanto en el horizonte Ah (1,13%) como en el R (0,65%). De todas formas, hay que tener en cuenta una erosión superficial del material alterado que justificaría, así mismo, estos bajos valores. A favor de la erosión está la fuerte diferencia de hierro estructural (7) que existe entre el horizonte superior (1,76%) y el material original (5,65%).

En resumen, el perfil IV representa el estadio menos desarrollado de la catena como consecuencia, fundamentalmente de la erosión superficial y cierto lavado lateral, favorecidos por su situación fisiográfica en pendiente.

El perfil V no muestra prácticamente ninguna pérdida de hierro en el "solum" respecto de la roca madre. Es decir los valores de hierro total de ésta (7,97%) y los de los horizontes (entre 7 y 8,5%) son muy parecidos, aunque puede apreciarse cierta redistribución en el perfil, como consecuencia de un proceso de lavado vertical no muy acentuado. En efecto, el horizonte superior presenta un contenido en hierro total que disminuye ligeramente en el siguiente (7,16%) para aumentar a continuación en el BC (8,44%). Sin embargo, las diferentes formas de hierro libre (amorfo y cristalino) y extraído con HCl (antes y después del tratamiento térmico) aumentan regularmente desde la superficie hasta el horizonte BC. Esto quiere decir que el horizonte B (donde disminuye el hierro total y aumenta el de alteración) es el que ofrece un valor más bajo de hierro en estructuras no alteradas (7) o lo que es lo mismo, es el horizonte donde se aprecia mayor alteración. Puede apuntarse, por tanto, que se trata de un horizonte cámbico. Esta alteración parece continuar en el siguiente horizonte (BC) de transición hacia el material original (C). En efecto, las formas de hierro alterado aumentan ligeramente pero al hacerlo más significativamente el hierro total, hay que pensar en un inicio del proceso de lavado, que aporta hierro de los horizontes superiores, más que en un aumento de la alteración.

En definitiva, el perfil V presenta una alteración bastante avanzada y al no situarse en pendiente acentuada, el suelo ha podido alcanzar un desarrollo más profundo, diferenciándose claramente un horizonte cámbico. La evolución del perfil tiende hacia un alfisol al apreciarse un proceso de lavado que determinará la formación de un horizonte argílico.

El perfil VI muestra, en cuanto al contenido en hierro total, una distribución de horizontes típica de alfisol. En efecto, en los dos primeros se aprecia un ligero descenso con la profundidad (6,85% y 5,62%, respectivamente) para aumentar bruscamente en el siguiente (11,30%) y descender hacia la roca madre. Sin embargo, la misma secuencia no se da o es muy atenuada en los valores de los hierros libres (amorfo y cristalino) y extraído con HCl. Esta circunstancia determina diferencias muy cortas en el contenido de hierro producto de la alteración (suma de 2, 3, 4, 5) entre los diferentes horizontes edáficos frente al del hierro total. El resultado es que los dos primeros horizontes tienen porcentajes muy bajos (0,60% y 0,22%, respectivamente) de hierro perteneciente a minerales no alterados, sobre todo si se comparan con los de los dos horizontes siguientes, 2Bt (5,21%) y 2BC (4,00%). Estos datos están a favor de considerar la existencia de una clara continuidad entre los horizontes 2A y 2Bt que no

ha podido ser puesta de manifiesto por otras determinaciones físicas y químicas.

La ubicación del perfil en depresión cercana a un arroyo, que actualmente tiene un funcionamiento temporal, refuerza la hipótesis de la discontinuidad anteriormente mencionada. De cualquier forma, el conjunto de horizontes tiene una dinámica común que permite definir un horizonte argílico y por tanto el suelo como un alfisol. Quizás la situación fisiográfica del perfil, que no favorece el drenaje, desvíe la evolución normal del suelo hacia un hidromorfo, no observable aún en la actualidad.

El perfil VII corresponde al suelo con mayor desarrollo de horizontes. Como en el perfil anterior, el hierro total tiene una secuencia de variación típica de alfisoles, presentando un valor de 5,71% en superficie que aumenta con la profundidad hasta alcanzar un máximo en el horizonte Bt₂ (11,66%). A partir de aquí, los valores disminuyen hacia el material original. Pero al contrario que en el perfil VI, esta misma secuencia se da en los valores de hierro libre (amorfo y cristalino) que, por otro lado, son los más altos en el conjunto de la catena. Este doble motivo, valores altos y secuencia de distribución, indican una fuerte alteración y un lavado vertical muy intenso. Este proceso de alteración se refleja de forma evidente en los mínimos porcentajes

de hierro extraído con HCl, no alcanzándose el 1% en ningún horizonte.

En resumen, el perfil VII supone el estadio final de evolución de los suelos sobre pizarras del área de estudio. Se trata de un suelo muy alterado y con un proceso de lavado muy intenso que ha permitido un comienzo de decoloración puntual del horizonte argílico y su clasificación como Palexeralf.

Como se ha visto, existe un gradiente de evolución claro desde el perfil IV al perfil VII. Dicho gradiente se corrobora si se observan las razones más significativas entre las diferentes formas de hierro.

La razón amorfo/total (2/1) tiene un valor inferior a 3 en todos los horizontes de los dos primeros perfiles, sobrepasándose claramente este umbral en los otros dos. De todas formas, si se comparan los horizontes argílicos de los perfiles más evolucionados de las dos catenas (perfiles III y VII, respectivamente) se observa que el valor en el primero (11,7) es algo superior al doble que en el segundo (5,4). Esto parece indicar que cuando la fisiografía del terreno permite una evolución más larga en el tiempo, el hierro amorfo se incorporaría progresivamente a estructuras de minerales de neoformación, perdiendo el horizonte la uniformidad de su color rojo.

La razón hierro libre/total (3/1) presenta valores en los perfiles IV y V (alrededor de 40) similares a los de los dos primeros de la catena anterior, alcanzándose los más altos en los horizontes argílicos (68,4) y de transición (68,8) del perfil VII. Esta secuencia paralela a la de la primera catena se rompe en el perfil VI, sobre todo en cuanto a su reparto en los diferentes horizontes. En efecto, cuando lo normal es que los valores de la razón libre/total se mantengan o aumenten con la profundidad, en dicho perfil disminuyen fuertemente al pasar de los dos horizontes superiores (48,9) a los dos siguientes (26,8). Esta disminución está a favor de la discontinuidad, apuntada anteriormente, que es debida al depósito de distintos aportes aluviales, fundamentalmente, y coluviales, lo que explicaría, así mismo, la profundidad del suelo. La relativa juventud de estos sedimentos se pone de manifiesto por los valores de hierro extraído con HCl, los más altos del conjunto de la catena, y comparables al mismo tiempo con los del perfil menos evolucionado de la primera catena (2,52%).

Si se considera la razón de la suma de hierro producto de la alteración (6) respecto al total, se observa que presenta una variación paralela a la del hierro libre/total. Una vez más destaca la singularidad del perfil VI, donde dicha razón se diferencia más

pronunciadamente entre los horizontes superficiales (superior a 90) y los profundos (alrededor de 55), lo que es lógico al tener en cuenta el hierro extraído con HCl.

Finalmente, la razón entre el hierro producto de la alteración (6) y el perteneciente a minerales inalterados (7) es más baja en el conjunto de esta catena que en el de la Quiruela, a pesar de que la intensidad de la alteración es similar. En efecto, si se exceptúan los dos primeros horizontes del perfil VI, una vez más excepcionales, el valor más alto corresponde al horizonte BC del perfil VII (7,1), sensiblemente menor que el del horizonte Bt del perfil III (13,0). Estos bajos valores podrían tener explicación en la composición mineral de las pizarras que por presentar mayor metamorfismo que las de la primera catena, tendrían mayor contenido de minerales no alterables. Los valores excepcionalmente altos de los horizontes superiores del perfil VI (10,4 y 24,6, respectivamente) confirman la discontinuidad y hacen pensar en un depósito proviniente de la alteración de otros materiales diferentes.

En resumen, la catena Serrano comprende suelos desarrollados sobre pizarras con mayor grado de metamorfismo. A pesar de ello presenta una liberación de hierro importante, lo que indica una fuerte alteración

que aumenta desde el estadio menos desarrollado (perfil IV) hasta el de máxima evolución (perfil VII). A partir de los materiales alterados "in situ", los suelos tienden hacia un alfisol que por sus características corresponde con Rhodoxeralf. En situaciones fisiográficas favorables, la evolución puede continuar alcanzándose una situación que propicia, a través de los cambios estacionales que sufre el Eh, la movilidad y el cambio en las formas de hierro presentes en el suelo cuya consecuencia es una cierta decoloración puntual (moteado) en el perfil, circunstancia que permite clasificar el estadio más avanzado como Palexeralf, con características últicas, por el bajo grado de saturación del complejo de cambio.

Sobre materiales alóctonos, sobre todo aluviales, depositados en depresiones (perfil VI), la evolución sufre una desviación hacia suelos hidromorfos.

3.5. ANALISIS ESTADISTICO DE DATOS.

3.5.1. INTRODUCCION.

En este apartado se realiza una exploración del conjunto de datos generados por los trabajos de campo y laboratorio, con los siguientes objetivos:

- 1) Resumir de forma cuantitativa las características de las variables estudiadas a través de los parámetros usuales de la estadística univariante.
- 2) Estudiar las relaciones entre las variables, tanto medidas como calculadas.

Se emplea para ello el coeficiente de correlación lineal de Pearson (r), contrastándose para un nivel de significación del 5% ($\alpha = 0.05$). Se pretende, por un lado, determinar e interpretar la significación de las correlaciones y, por otro, se trata de detectar correlaciones "predictivas" definiendo como tales aquellas que permiten establecer un modelo lineal capaz de explicar más del 80% de la variabilidad de la variable dependiente. Por último, se analiza la redundancia de la información para detectar variables que pudieran ser explicadas por otras de determinación

menos costosa, lo cual permitiría evitar la medida de aquellas en estudios posteriores.

Dado el elevado número de variables estudiado, la observación directa de la matriz de correlaciones permite conocer sólo una pequeña parte de las complejas relaciones que se establecen en un conjunto de datos multivariantes. Para abordar el estudio de este tipo de relaciones a partir de una matriz de correlaciones es técnica de elección el llamado "Análisis factorial". Bajo esta denominación se incluye un conjunto de técnicas que permiten resumir de forma comprensible una gran masa de datos de difícil manejo en la que existe redundancia de información (Fernández Alés et al. 1987).

La técnica de uso más frecuente, compatible con las características de las variables utilizadas en el presente trabajo, es el Análisis de Componentes Principales (PCA). La finalidad básica de este análisis es resumir los patrones de correlación entre las variables y reducir un gran número de variables a un pequeño número de grupos, reteniendo la mayor cantidad posible de la información original. Se trata, en suma, de descubrir qué variables forman subgrupos coherentes que son relativamente independientes unos de otros. Estos grupos de variables dan una definición operacional (por medio de una ecuación de regresión lineal) de los

llamados componentes principales. Estos últimos son variables hipotéticas no directamente observables, que suelen obedecer a conceptos de naturaleza más abstracta que las variables originales. Un tratamiento detallado de los procedimientos matemáticos que se emplean para la obtención de componentes principales puede encontrarse en Cuadras (1981).

3.5.2 Estadística univariante.

En la tabla 6.1 se presentan las medidas de dispersión y tendencia central más significativas de las variables empleadas en el análisis (media, desviación standar, coeficiente de variación y rango). Estos parámetros se obtuvieron empleando el programa 1D del paquete estadístico BMDP (Dixon, 1985).

En lo que se refiere a la variabilidad de los atributos, expresada por el coeficiente de variación (independientemente de la magnitud de la variable), se encuentra que:

1º.- Las variables composicionales relacionadas con los constituyentes minerales predominantes presentan, como cabía esperar, una variabilidad especialmente baja, tal es el caso del SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 y TiO_2 , cuyo coeficiente de variación oscila entre el 10 y el 28%. El

pH presenta el mínimo de variabilidad (c.v.= 9%) debido, en parte, a que se trata de suelos con valores de acidez fuertemente determinada por los materiales originales que, a su vez, presentan gran semejanza. Por otra al tratarse de una variable logarítmica, la variación que presenta no es comparable a las variables composicionales que conservan su escala original.

2º.- Las variables que experimentan cambios acusados con la profundidad, como resultado de la acción direccional de los factores del medio (vegetación, agua de escorrentía, lavado lateral, temperatura, etc.), presentan coeficientes de variación muy elevados. Tal es el caso de las bases cambiables, materia orgánica y parámetros relacionados. Lo mismo ocurre con la susceptibilidad magnética, fuertemente relacionada con variables dependientes de la profundidad, como se verá posteriormente.

Algo similar ocurre con variables que presentan incrementos muy marcados en horizontes de acumulación en perfiles evolucionados, como sucede con el contenido en hierro amorfo y el índice de rubefacción.

Este grupo de atributos con alta variabilidad presenta coeficientes de variación entre 70 y 150%.

3º.- La mayor parte de las variables estudiadas

presenta valores intermedios de coeficientes de variación (entre 35 y 65%).

Destacar, por último la variabilidad relativamente baja que presenta la fracción limo (c.v.= 21%) frente a las otras fracciones granulométricas. De hecho las variaciones de textura en los suelos estudiados ocurren, fundamentalmente, por cambios en las proporciones de arenas y arcilla, más que por cambios en el porcentaje de limo.

3.5.3 Estadística bivariante.

La matriz de coeficientes de correlación lineal de Pearson, significativos para $\alpha=0.05$, para el conjunto de las variables estudiadas, se presenta en la tabla 6.2.

En la tabla 6.3 se indica el número de pares de valores empleados para el cálculo del coeficiente de correlación entre todos los pares de variables.

Como puede observarse en dicha tabla las frecuencias de pares de valores oscilan entre 23 y 47. Por este motivo, la matriz de correlación se computó usando un programa específico para el tratamiento de matrices de datos incompletas (P8D del paquete BMDP). Los valores de correlación así obtenidos se compararon con los valores críticos, para un nivel de significación

del 5%, que figuran en las tablas estadísticas, teniendo en cuenta el número de grados de libertad.

El análisis detallado de las correlaciones significativas que figuran en la tabla 6.2 permite detectar, en primer lugar, correlaciones muy altamente significativas que hacen posible estimar con fiabilidad una de las variables en función de la otra por medio de un modelo lineal. En las gráficas que aparecen a continuación de la tabla 6.2, se representan los diagramas de dispersión y los modelos de regresión correspondientes a las relaciones más significativas, que se comentan seguidamente:

- La relación entre el índice de rubefacción (Torrent et al., 1983) y el contenido de hierro libre cristalino (Fe_e), queda realizada si se considera la variable derivada $Fe_e + Fe_o$, denominada usualmente hierro libre, y se restringe el rango del índice de rubefacción. Esta restricción ha sido realizada ya por otros autores (Torrent et al. 1983), pues la relación sólo aparece con claridad en suelos rojos, es decir, en aquellos que presentan un cierto grado de rubefacción (Hue 10YR o más rojo). El modelo simple que se presenta permite explicar el 61% de la variabilidad del contenido de hierro libre de la muestra a partir de la notación Munsell obtenida en la muestra húmeda.

- Más significativa que la relación anterior es la que se establece entre la susceptibilidad magnética total y la susceptibilidad magnética sin amorfos. La variabilidad de esta última puede explicarse en un 96% a partir de la susceptibilidad total.

- En los suelos y materiales estudiados existe una correlación muy altamente significativa y negativa entre el contenido de aluminio total y el contenido de sílice. En efecto, la variabilidad del contenido de aluminio puede explicarse en un 82% a partir del contenido de sílice de estos suelos y/o materiales. Esta elevada correlación negativa pudiera estar relacionada con la estrecha relación que existe entre el contenido de sílice y el de arena fina, que a su vez está correlacionada negativamente con el contenido de aluminio total. Así pues, en materiales en los que la fracción arena fina es importante decrece el porcentaje de aluminio, más ligado a las fracciones más finas, y viceversa.

- Otra relación altamente significativa se encuentra entre el contenido de potasio total y el porcentaje de limo de la muestra. Esta relación parece lógica por ser la fracción limo rica en micas. En la gráfica correspondiente se presenta un modelo optimizado, tras la eliminación de dos "outlayers", atribuibles a la presencia de elementos extraños a la población.

- Citar, por último, dos relaciones altamente significativas que se establecen entre variables que, si bien no han sido incluidas en el análisis general de datos, por ser redundantes o calculadas, pueden presentar interés desde un punto de vista metodológico. En primer lugar se presenta el diagrama de dispersión y el modelo correspondiente a la relación entre el hierro extraído por el método de Mhera-Jackson y el hierro libre definido como hierro Endredy (Fe_E) más hierro McKeage (Fe_o). El elevado coeficiente de determinación obtenido (0,94) lleva a concluir que, al menos en el caso de materiales similares a los estudiados, puede estimarse una de las variables en función de la otra con gran precisión.

En el caso de la relación entre las susceptibilidades magnéticas calculadas a partir del modelo conceptual de Singer ($X'Fe_o$) y las calculadas partiendo de los supuestos propuestos en el presente trabajo (XFe_o), se deduce que ambos modelos dan cuenta del fenómeno de forma sensiblemente igual. La relación es buena empleando la escala original, pero mejora empleando un modelo doble logarítmico. Es necesario señalar que, si bien los logaritmos de ambas variables covarian estrechamente, los valores concretos que se obtienen aplicando ambos modelos a una misma situación difieren considerablemente. Los motivos de esta

discrepancia en los valores que se obtienen se discuten en el apartado correspondiente a susceptibilidad magnética (véase apartado 3.5).

Una observación detallada de la matriz de correlaciones permite poner de manifiesto relaciones de interés desde el punto de vista edafogenético. Así, por ejemplo:

a) El pH muestra una correlación significativa y positiva con los siguientes conjuntos de variables:

- Carbono orgánico y calcio de cambio.

Como ya se indicó anteriormente los procesos de humificación favorecen la retención de calcio y una moderación del pH (capítulo 1).

- Mg_{C1} y Xs_E .

Los pH moderados favorecen la estabilidad de cloritas y vermiculitas, relacionadas con los contenidos, relativamente elevados, de Mg_{C1} en los horizontes de pH más altos. Tras la eliminación del hierro libre la susceptibilidad magnética residual es más elevada en presencia de estos minerales que en el caso de los horizontes de pH muy ácido, en los que predomina la caolinita.

b) El pH muestra una correlación significativa y

negativa con el Al_0 , Fe_0 y Fe_1 , más abundantes en los horizontes ácidos y alterados.

- En lo que se refiere a las variables texturales es aparente la correlación significativa y positiva que existe entre el contenido de arcilla y los de hierro y aluminio, tanto totales como extraíbles por diversos métodos. Esto es indicativo de que la fracción arcilla contiene proporciones más elevadas de estos constituyentes y de que en los horizontes de acumulación de arcilla tiende a acumularse el hierro liberado en otras zonas del perfil. El predominio de arcillas caoliníticas en estos horizontes contribuye a su riqueza en aluminio.

El contenido de SiO_2 aparece positivamente correlacionado con la fracción arena fina y negativamente con la fracción arcilla. Como ya se indicó anteriormente la importancia de la fracción limo está íntimamente relacionada con el contenido de potasio de la muestra.

- La C.I.C. no aparece relacionada de forma simple e inmediata con los contenidos de materia orgánica y/o arcilla. Si aparece, sin embargo, positiva y significativamente relacionada con el calcio de cambio, contenido de Mg_{c1} y pH. Esto apunta hacia una relación con el contenido de materia orgánica bien

humificada, más abundante en los horizontes humíferos ricos en calcio y pH moderado (capítulo 1) y con arcillas estables en estas condiciones ricas en Mg_{c1} (vermiculitas y sus intergrados).

- Es de destacar, así mismo, la estrecha relación existente entre los contenidos de hierro libre, total y amorfo y entre éstos y el índice de rubefacción. No se constata, sin embargo, la existencia de una relación de tipo lineal simple entre los contenidos de las distintas formas de hierro y las diversas medidas de susceptibilidad magnética efectuadas. En algún caso aparecen correlaciones negativas (veáanse tabla 6.2 y discusión del apartado 3.5).

3.5.4. Análisis multivariante.

Para poner de manifiesto los patrones de correlación entre variables que existen en la matriz de correlaciones se aplicó a la misma un análisis de componentes principales, para ello, se empleó el programa 4M del paquete BMDP (Dixon, 1985). Las opciones seleccionadas en dicho programa fueron: rotación ortogonal tipo Varimax y normalización por el criterio de Kaiser. En el cálculo de autovalores y autovectores se tuvieron en cuenta las diferentes frecuencias de las variables empleando pesos adecuados.

Como resultado preliminar del análisis de componentes principales se obtuvieron los factores que se indican en la tabla 6.4. En dicha tabla se presentan los autovalores (o varianza explicada por cada factor) y el porcentaje acumulativo de varianza total explicada, para los diez primeros factores. De la tabla 6.4 se deduce que, atendiendo al criterio de incremento de la varianza explicada con el número de factores, podría definirse un modelo operativo con un máximo de 6 factores.

Para decidir el número definitivo de componentes a emplear en el modelo se realizaron diferentes pruebas incrementando sucesivamente el número de factores desde 2 hasta 6. En cada prueba se analizaron las cargas de las distintas variables en los factores (o correlaciones entre las variables y los componentes obtenidos en el análisis), evaluándose tanto el porcentaje de varianza original retenida por los factores (tabla 6.4) como la interpretabilidad de los mismos. Esta evaluación permitió fijar en cuatro el número óptimo de factores. En efecto, los cuatro primeros factores dan cuenta de un porcentaje muy notable (60,8%) de la información original y pueden ser interpretados sin excesiva dificultad. La adición de un 5º factor contribuye a incrementar de forma apreciable el porcentaje de varianza explicado (hasta 68,8%), pero la solución que

se obtiene es difícil de interpretar. Por el contrario, la consideración de un número de componentes inferior a 4 reduce de forma notable el porcentaje de varianza explicado por el modelo, sin que mejore significativamente la interpretabilidad de los resultados.

En la tabla 6.5 se presentan las correlaciones de las variables originales (cargas) con los cuatro primeros factores, rotados mediante criterio Varimax. Para facilitar la interpretación de las componentes se han suprimido las cargas de valor absoluto inferior a 0,500. En la línea inferior de la tabla 6.5 se indica la varianza y el porcentaje de la varianza total de los datos originales retenida por cada uno de los factores rotados en el modelo definitivo. La varianza total se obtiene sumando todos los autovalores positivos de la matriz de correlación. La varianza explicada por cada factor rotado en el modelo definitivo se calcula como suma de los cuadrados de los coeficientes que figuran en cada una de las columnas de la tabla 6.5.

Analizando los valores de la tabla 6.5 puede realizarse la siguiente interpretación de las estructuras latentes o componentes principales obtenidos mediante el análisis:

El factor 1 presenta correlación muy elevada con

atributos que alcanzan sus valores máximos en horizontes de acumulación de suelos evolucionados. Las correlaciones son particularmente elevadas con el hierro libre cristalino (Fe_E), el índice de rubefacción (INR) y el porcentaje de arcilla. Son, así mismo, notables las correlaciones con variables relacionadas o dependientes de las anteriores, así, por ejemplo, el estudio de la matriz de correlación (tabla 6.2) lleva a concluir que el contenido de hierro total está fuerte y positivamente relacionado con el contenido en hierro libre cristalino y con la cantidad de arcilla presente y, significativa y negativamente correlacionado con el contenido en SiO_2 , del mismo modo se observa que el contenido en Al_2O_3 (aluminio total) está fuerte y negativamente correlacionado con el contenido en SiO_2 . El Al_E (aluminio que se extrae con solución oxalato-oxálico, método de Endredy) tiene una correlación positiva en el contenido en hierro amorfo (Fe_o) y hierro libre cristalino (Fe_E). Por otra parte, la correlación negativa del contenido de potasio total que, como se ha visto, está íntimamente ligada a los minerales micáceos que predominan en la fracción limo, tendría que interpretarse en el sentido de que los horizontes indicadores de la evolución en estos suelos tienden a presentar contenidos inferiores de limo y de potasio que los horizontes en los que la acumulación y rubefacción son menos manifiestos.

Apoyando la interpretación de este primer factor como indicador del grado de evolución en el ambiente edafogenético estudiado, se encuentra también la fuerte correlación negativa con el contenido en sílice y arena gruesa, además de la fuerte correlación positiva con el contenido de hierro amorfo y Al_{Cl} . La interpretación de la fuerte correlación positiva de este último atributo hay que hacerla considerando que en los horizontes de acumulación se depositan hierro y aluminio y, mientras que la gran mayoría del primero permanece libre, el segundo sufre dos procesos, por una parte recombinación para formar interestratificados lábiles al ataque con HCl o minerales terminales tipo caolinita que no se atacan por este procedimiento y, por otra, envejecimiento y recristalización lo que hace que no se disuelvan fácilmente en una solución oxalato-oxálico y sí en HCl.

Cabría citar, por último, la correlación negativa de la XFe_0 . La susceptibilidad magnética correspondiente al hierro amorfo depende del tipo de minerales que se extraigan con el tratamiento oxalato-oxálico en el oscuridad, y no de la cantidad de hierro extraído. En general los máximos valores de XFe_0 suelen encontrarse en los horizontes superficiales, en estos suelos, por lo que al descender a horizontes de acumulación, aunque aumente el porcentaje de hierro amorfo, no se dan las condiciones par la formación de materiales

ferromagnéticos.

El segundo factor aparece estrechamente ligado a los componentes más importantes de la fracción limo en estos suelos (tales son los minerales de la serie mica-illita). Así, se encuentran fuertes correlaciones positivas de este factor con la fracción limo, los contenidos de K_2O , Na_2O (probablemente relacionado con el contenido en micas tipo paragonita), y el aluminio total. Por otra parte este factor está fuerte y negativamente correlacionado con el contenido de arena fina y su principal constituyente el SiO_2 (véase apartado anterior).

El factor 3 está estrechamente relacionado con atributos que presentan un marcado gradiente vertical en el perfil como resultado de la acción direccional de los factores ambientales. Presenta fuerte correlación positiva con variables que toman valores elevados en superficie y bajos en profundidad, tal como la X (susceptibilidad magnética), el porcentaje de carbono y el Ca^{++} de cambio (CaX). La relación de estas variables con la profundidad ha sido discutida en el apartado anterior.

Las correlaciones de este factor con variables que tienden a crecer en profundidad, como el contenido en Mg cambiante (MgX) y extraíble con oxalato-oxálico (MgE), y

la profundidad de la muestra son negativas. Hay que resaltar, por otra parte, la elevadísima correlación de este factor (0,96) con la susceptibilidad magnética total del suelo, lo cual puede contribuir a clarificar la significación de esta medida. En general, este factor se relaciona estrechamente con las medidas de susceptibilidad magnética y variables relacionadas (materia orgánica y calcio cambiante, como se discute en el apartado 3.5).

El cuarto factor guarda una estrecha relación con los atributos característicos del complejo de cambio. Así, está alta y positivamente relacionado con la capacidad de cambio catiónico, el pH y, en menor medida, con K^+ , Na^+ y Al^{+++} de cambio (NaX y AlX). Es de destacar que a pesar de estar este factor estrechamente relacionado con la C.I.C., no lo está a ninguno de los atributos que usualmente se consideran responsables de la capacidad de cambio del suelo (materia orgánica y arcilla) y sí con el pH del medio, y el Mg_{C1} . En el apartado 6.3 nos referimos ya someramente a las posibles causas de esta singularidad. Debe considerarse, por un lado, la importancia del contenido en materia orgánica humificada y la naturaleza del componente orgánico, así como el predominio de arcillas de muy reducida C.I.C. en la mayoría de las muestras. Dentro de los minerales de la arcilla los que presentan mayores valores de C.I.C. son los interstratificados clorita-

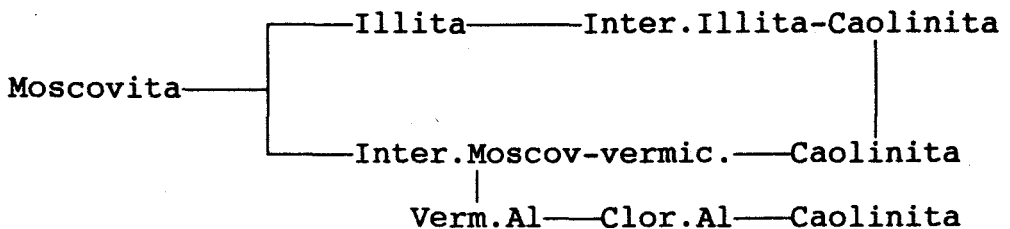
vermiculita y mica-vermiculita caracterizándose por ser fácilmente atacables en un medio HCl liberando magnesio y hierro, de ahí las fuertes cargas que tienen el Mg_{Cl} y Fe_{Cl} en el factor 4. El contenido de estos minerales y materia orgánica bien humificada, muy relacionado con horizontes humíferos de pH moderado, parecen ser los responsables de las variaciones en la C.I.C..

4. CONCLUSIONES

1. La zona de estudio presenta un relieve que va de suavemente ondulado a fuertemente ondulado con erosión hídrica moderada, y un clima que varía de templado cálido-mediterráneo seco a semicálido-mediterráneo semiárido (Papadakis), pudiéndose afirmar que el régimen general es Xérico. El material original esta constituido por pizarras con mayor o menor grado de metamorfismo.
2. Dichas pizarras presentan composiciones mineralógicas que, salvando las diferencias establecidas por el diferente grado de metamorfismo, son parecidas. De forma general, se puede afirmar que las micas (di- y trioctaédricas) son el componente mayoritario.
3. Las pizarras de la catena "Quiruela" están constituidas por micas (moscovita y biotita, principalmente), cuarzo, illitas, feldespatos en menor propoción y cantidades muy pequeñas de silicatos tipo fayalita y granate.
4. Las pizarras de la catena "Serrano" son mosqueadas y contienen micas (moscovita, biotita y pequeñas cantidades de paragonita) en alta proporción, clorita férrica, concentrada especialmente en el moteado, cuarzo y cantidades menores de silimanita y fayalita.

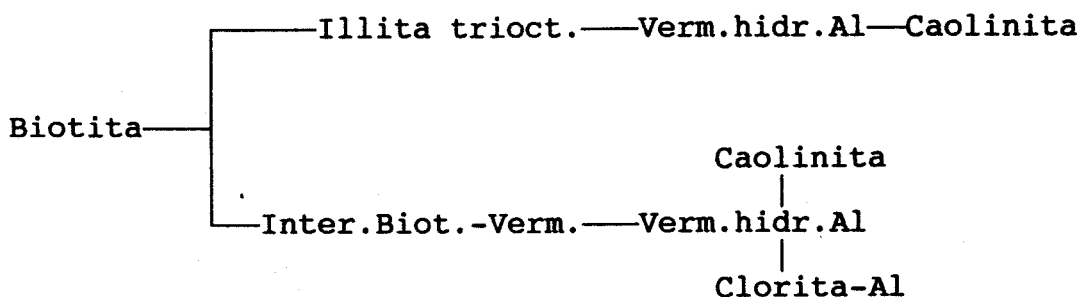
5. Teniendo en cuenta que las micas son el grupo de minerales mayoritario en las pizarras de ambas catenas los mecanismos de alteración que se proponen tendrán carácter general para toda la zona.

La moscovita por microdivisión y pérdida parcial de potasio produce illita que en medios ácidos y ricos en aluminio forma un interestratificado illita-caolinita que posteriormente evoluciona dando caolinita. Paralelamente los cationes K^+ pueden ser sustituidos por hidrogeniones y/o iones aluminio polihidratados, originándose interestratificados moscovita-vermiculita hidroxialumínica que evolucionan a caolinita. Así pues el mecanismo de alteración de las moscovitas se puede esquematizar como sigue:



6. La biotita en un medio fuertemente ácido pierde potasio interlaminar que es reemplazado por hidrogeniones, dando paso al comienzo de la exfoliación que, a su vez, favorece la oxidación del

Fe²⁺. El resultado es la eliminación de hierro y magnesio de la estructura. En el espacio interlaminar se introduce aluminio que proviene de la capa tetraédrica y del medio. Parte del hierro eliminado, ya oxidado a Fe³⁺, se recombina en sustituciones isomorfas con aluminio. Por lo tanto, la biotita se altera siguiendo dos mecanismos distintos que conducen a la formación de interestratificados biotita-vermiculita, y/o a ilitas trioctaédricas que evolucionan a vermiculitas hidroxialumínicas y, finalmente a caolinita. En un medio semiconfinado la evolución final sería clorita alumínica. El proceso se puede esquematizar de la forma siguiente:



7. La presencia en el suelo de interestratificados biotita-vermiculita, que evolucionan fácilmente a vermiculita hidroxialumínica y a caolinita, indica claramente que la evolución edáfica es un proceso actual.

8. La fuerte presencia de metahallosita en la catena de

la Quiruela demuestra un proceso hidrotermal. En efecto, dicho proceso desvía la evolución normal de los feldespatos y cloritas hacia caolinita, dando lugar a la formación de metahalloisita.

9. La alteración de las pizarras mosqueadas comienza a partir de los nódulos de segregación. Estos presentan una alta proporción de clorita férrica, lo que parece indicar que este mineral es el más lábil de los que constituyen las pizarras.

10. En medio fuertemente ácido, las cloritas férricas comienzan su alteración por la solubilización del hierro ferroso, liberando a continuación aluminio. La hidrólisis de este aluminio contribuye a la acidez del medio y extiende la alteración a las micas. El resultado en un medio bien aireado es la formación de caolinita y/o metahalloisita.

11. El hierro liberado por alteración de los materiales del suelo se oxida y precipita como hidróxido. En un medio rico en hidróxido y oxihidróxido de aluminio se producen sustituciones isomórficas de Fe por Al y Si, durante el proceso de deshidratación parcial que conduce a la formación de la ferrihidrita. Dichas sustituciones aceleran este proceso y favorecen la estabilización y cristalización de la ferrihidrita, cuya presencia en los suelos rojos es elevada y con

un amplio gradiente de cristalinidad.

12. La presencia de trazas de hierro ferroso contribuye, así mismo, a la cristalización de la ferrihidrita, cuya red, al incorporar Si y Al, puede llegar a tener la suficiente energía reticular para que los métodos de extracción de amorfos no la disuelvan. Por tanto, el hierro amorfo determinado correspondería al hidróxido férrico recién formado y a la ferrihidrita mal cristalizada.

13. La nueva fórmula que se propone para los cristales de ferrihidrita es: $Fe_{2-x}Al_xO_3 \cdot Fe_{1-y-z}Al_ySi_zOOH \cdot nH_2O$ en la que el aluminio corresponde a sustituciones isomorfas del hierro y el silicio estaría formando enlaces Si-O-Fe.

14. La deshidratación de la ferrihidrita en presencia de iones ferrosos o materia orgánica conduce a la formación de lepidocrocita. Cuando ésta se realiza en medios bien aireados, o sin materia orgánica, conduce a goetita e, incluso, a hematites directamente.

15. La susceptibilidad magnética del suelo se correlaciona significativa y positivamente con el contenido en materia orgánica y con el calcio de cambio y negativamente con la profundidad. Por lo que esta medida suministra información sobre los procesos que

o no influyen en la rubefacción o lo hacen negativamente. En otro tipo de suelos (vertisoles, por ejemplo) puede suponer un parámetro importante para determinar el grado de evolución.

16. La susceptibilidad magnética de los minerales de la arcilla, en medios ácidos, permite conocer el grado de alteración de los minerales del suelo o la importancia del proceso de neoformación.

17. La alta correlación del índice de rubefacción con el hierro libre, y la correlación significativa con el amorfo demuestran que el grado de rubefacción de los suelos, depende no sólo de su contenido en hematites, sino también de la proporción de ferrihidrita.

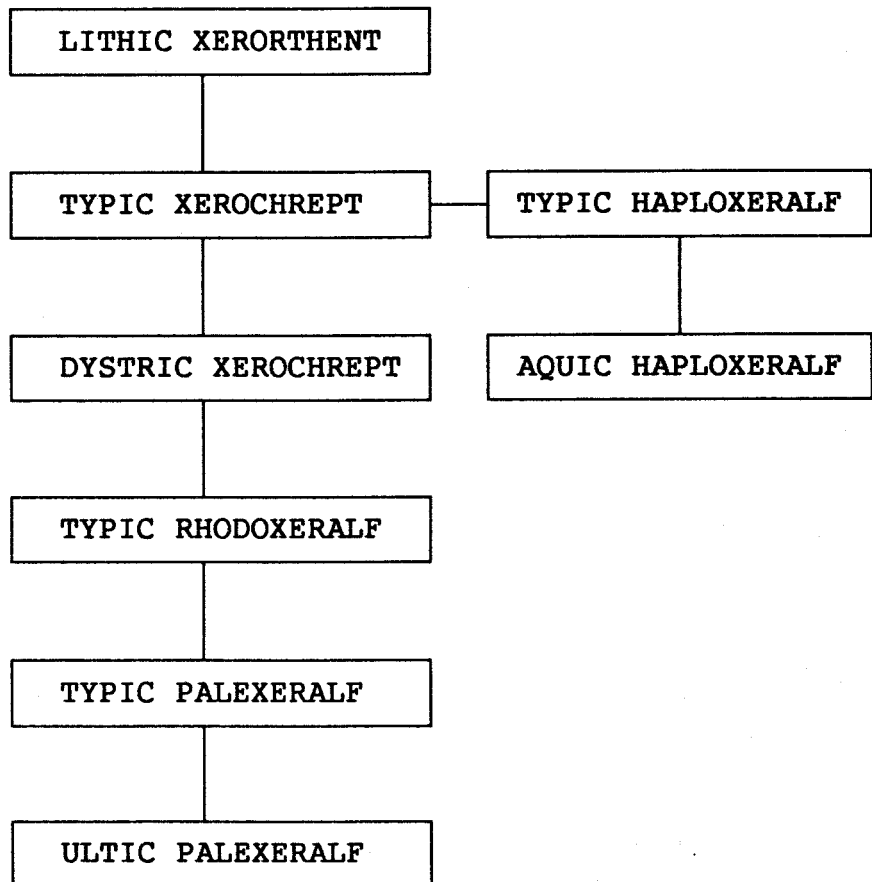
18. Los mecanismos de alteración de los materiales, así como la evolución de las formas de hierro liberadas, ponen de manifiesto la actualidad del proceso de rubefacción en los suelos, siempre que el drenaje sea favorable.

19. En situaciones fisiográficas de mayor estabilidad, el proceso de neoformación de arcilla es más intenso, lo que provoca disminución del drenaje interno con respecto al resto del perfil con la consiguiente variación del Eh del medio. El resultado es una decoloración puntual en partes del horizonte que

supone el estadio más avanzado de evolución del área estudiada.

20. En situaciones particulares de depresión, el proceso de rubefacción se encuentra impedido en la misma medida que el drenaje. La evolución edáfica tenderá hacia una hidromorfía, más o menos acusada, que supondría una desviación en la edafogénesis del área de estudio.

21. De forma esquemática, la evolución edáfica del área de estudio sobre pizarras podría establecerse como sigue:



BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFIA

ABD-EL-KADER, F.H.; JACKSON, M.L. & LEE, J.B.
1978

Soil kaolinites, vermiculites and chlorites identification by an improved lithium, DMSO, X-ray detection test. Soil Science Soc.Amer.Proc., 42, p.p.163-167.

ADAMS, W.A.; KARIM, M.I.; GAFOOR, S.N.
1987

Composition and properties of poorly ordered minerals in Welsh soils.I.Composition. Journal of Soil Science, 38, p.p.85-93.

ALEXANDROVA, L.M.
1960

On the composition of humus substances and the nature of organo-mineral colloids in soil. 7th Int. Cong. of soil sci. Madison, Winsconsin, U.S.A.

ANDREUX, F.
1978

Etudes des étapes initiales de la stabilizacion fisico-chimique et biochimique d'acides humiques modèles. Tés. Univ. Nancy I. p.p. 161.

ARDUINO, E. et al.
1986

Iron oxides and clay minerals within profiles as indicators of soil age in northern Italy. Geoderma, 37, pp.45-55.

ARISTOVSKAYA, T.V. y ZYKINA, L.V.
1979

Microorganisms as indicators of the acumulation of iron aluminium and magnese in soils. Soviet soil Science, 11 (1) p.36.

ATKINSON, H.J. y WRIGHT, J.R.
1957

Chelation and the vertical movement of soil constituents. Soil Sci., 84 (1) p. 1.

AUBERT
1958

Cours de Pédologie professé à l'I.D.E.R.T., O.R.S.T.O.M. Notes prises par Ruellan.

AUBERT, G. y LENEUF, N.
1960

VII Congrès. Int. Sci. du sol. Madison.

BIBLIOGRAFIA

- AUBERT, G.; DUCHAUFOR, Ph.
1956
Projet de classification des sols.
6^e Con.Inter.Ciencia del suelo,E.p.397. Paris.
- AVERY, B.W.
1956
A clasification of British soils.
VI Cong. Int. Sci. du Sol, E, p. 285, Paris.
- BAILEY, S.W.
1972
Determination of chlorite composition by X-ray spacings
and intensities.
Clays & Clay minerals,20, p.p.381-388.
- BAILEY, S.W.
1984
X-ray powder patterns of micas.
Mineral Soc. Amer., Washington, D.C., p.p.573-584.
- BAIN, D.C.
1977
The weathering of chlorotic minerals in some scottish
soils.
Jour.soil.sci.,28.
- BAIN, D.C.
1977
The weathering of ferruginous chlorite in a podzol from
Argyllshire, Scotland.
Scotland geoderma,17,pp.193-208.
- BALDWIN, M.; KELLOG, Ch. y THORP, J.
1938
Soil classification.
Soil and Min, U.S. dept. agr., p.79.
- BARRIOS, J.; PALANCON, A.; CRUZ, M.; THOUBAR, C.
1977
Clays Clay Min.,25,6,pp.422-430.
- BARTOLI, F.
1981
Le cycle biogéochimique du sillium sur roche acide.
Thèse Nancy.p.188.
- BATES, T.F.
1950
American Mineralogist, 35, p.p.463-484.
- BIRKELAND, P.W.
1984
Soils and geomorfology.
Oxford University press Inc. 372 p.p.

BIBLIOGRAFIA

- BISH, D.L. & GIESE, R.F.
1981
Interlayer bounding in IIb. chlorite.
American mineralogist, 66. p.p.1216-1230.
- BOMFIELD, J.M.
1954
The reduction of iron by bacterias.
J. Soil sci., 5,p.129.
- BONNE, M.
1981
Variations saisonnières des éléments en solution dans les eaux de gravité et les eaux capillaires de trois sols acides de Lorraine.
Tesis Doc.Univ.Nancy I.p.p.75.
- BORNAND, M.
1969
Les sols rouges du confluent Rhone-Isère.
Science du sol,p.p.23.
- BOTTNER P. ET LOSSAINT P.
1969
Les formations rouges dans leur contexte morphogénétique et pédogénétique.
Science du sol.
- BOTTNER, P.; LOSSAINT, P.
1967
Etat de nos connaissances sur les sols rouges du bassin méditerranéen.
Science du Sol, 1, p.49.
- BOULAINÉ, J.
1961
Facteurs de formation de sols méditerranéens.
Sols Africains, VI,2 y 3.p.249.
- BOULAINÉ, J.
1966
Sur les relations entre les carapaces calcaires et les sols isohumiques de climat xerotherique.
Science du Sol, 1, p.3.
- BRIDWELL, O.W.; MARCUS, L.F. y SARKAR, P.K.
1964
Numerical classification of soils by electronic computer.
8th Int. Cong. Soil Sci., V, p. 933 Bucarest (Rumanía).
- BRINDLEY, G.W.
1951
Cristal structures of chamosites.
Miner.Mag.,29,p.p.502-525.

BIBLIOGRAFIA

- BRINDLEY; G.W. & BROWN, G.
1980
Crystal structure of clay minerals and their X-ray identification.
Miner.Soc. London
- BRINDLEY, G.W.; SOUZA SANTOS, P.; SOUZA SANTOS, H.
1963
Amer. Min. 48, pp.897-910.
- BROWN, G.
1953
The dioctahedral analogue of vermiculite.
Clay Min. Bul.,2,p.p.502-505.
- BROWN, G.
1961
Ed. Mineralogical Society.(Clay minerals group).London
- BROWN, G.
1972
The X-ray identification and crystal structure of Clay minerals.
Amer.Mineral.Soc.London.
- BRUCKERT, P.
1970
Influence des composés organiques sur la pédogènese en milieu acide.
Tesis doctoral Universidad de Nancy.
- BUOL, S.W.; HOLE, F.D. y McCRACKEN, R.J.
1973
Soil genesis and clasification.
Iowa state University press, Amer.
- CARLSON, L. & SCHWERTMANN, V.
1981
Geochim.Cosmochim.Acta,45,421-429.
- CHARLES, G.
1949
Sur le phénomène de la rubéfaction et ses conditions climatiques.
C.R.Acad.Sc.Paris.228,p.589.
- CHILDS, C.W. et al.
1982
Austr.J.Soil Res. 20,p.p.119-129.
- CHILDS, C.W. y LESLIE, D.M.
1977
Interelement relationship in iron-magnese concretions from a catenary sequence of yellow-grey earth soils in loess.
Soil Sci., 123, p. 369.

BIBLIOGRAFIA

- CHUKHROV et al.
1972
Pr.int. Clay Conf. Madrid(1973)
- CHUKHROV et al.
1973
Izv.Akad Nank.S8SR Ser. Geol.(4),23
- CHUKHROV et al.
1975
Genetic system of hypergene iron oxides.
Ins.of ore deposits USSR Acad.Sci.,Starom.,35.Moscow.
- CHUKHROV, F.V.
1973
On the evolution of the mineral composition of
sedimentary iron ores.
Sov.geologiya, 7, 3-13.
- CHUKHROV, F.V. y GORSHKOV, A.I.
1981
Iron and manganese oxide minerals in soils.
Transactions of the Royal Soc. of Edinburgh, Earth
Sciences, 72 (3)p. 195-200.
- CHUKHROV, F.V.; ZVYAGIN, B.B.; ERMILOVA, L.P. &
GROSHKOV
1973
New data on iron oxides in the weathering zone.
Institute of geology and mineral. Acad. of scien. of
U.S.S.R. Moscow.
- CLEMENTE, L.
1973
Propiedades, génesis y clasificación de suelos del valle
del Guadalquivir.
Tesis Fac.Ciencias.Sevilla.
- CLEMENTE, L.; LOPEZ-REGUERO, C. y PASCUAL, J.
1979
Edafogénesis como metodología aproximada en el estudio
del cuaternario.
Actas IV reunion Nac. Grup. Trab. Cuaternario. Bañolas
(Gerona), p. 51-71.
- CLEMENTE, L.; PANEQUE, G.; GARCES, W.
1976
Anales de Edafología y Agrobiología.Tomo XXXV Núm.3-4.
- CLEMENTE, L.; PASCUAL, J. y SILGESTRÖM, P.
1981
Génesis y evolución de las costras ferruginosas de Do-
ñana (Huelva). Actas V Reunión Nac. Grup. Esp. Trab.
Cuaternario, Sevilla, p.p. 294-307.

BIBLIOGRAFIA

COTA, H.; GARCIA, N.; POU, A.

1976

Estudio de las Marismas del Parque Nacional de Doñana utilizando imágenes del satélite ERTS I.

Bol. Est.Centr.Ecología ICONA, 5 (12),pp.29-40.

CUADRAS, C.M.

1981

Métodos de análisis multivariante.

Univ. Barcelona, 642 pag.

C.E.O.T.M.A.

1984

Guía para la elaboración de estudios del medio físico contenido y metodología.

Ed. MOPU, Madrid.

DACHARY, M.C.

1967

Thèse doctorat 3. cycle. Paris.

DE KIMPE, C.; TARDY, Y.

1968

Etude de l'alteration d'une biotite en kaolinite par spectroscopie infrarouge.

Bul.Gr.Fr.Argiles,19,p.81-85.

DE LEENHEER, L.; VAN RUYMBEKE, M. y MAES, L.

1955

L'analyse mécanique au moyen de l'hydromètre chaîne.

Silic. Indust., 20, 37p.

DIXON, W.J.

1985

BMDP Statistical software.

University of California Press. Berkeley, pp.,734.

DOMMERGUES, Y. y DUCHAUFOR, Ph.

1965

Etude comparative de la dégradation biologique des complexes organo-ferriques dans quelques types de sols.

Sc. du Sol, 1, p. 43.

DUCHAUFOR, Ph.

1960

La végétation et le problème de la podzolisation en climat tempéré.

DUCHAUFOR, Ph.

1961

Données nouvelles sur la clasificación des sols.

Ec. Nat. des eaux et forets. Nancy (Francia).

BIBLIOGRAFIA

- DUCHAUFOR, Ph.
1968
L'évolution des sols.
Mason et Cie, Paris.
- DUCHAUFOR, Ph.
1970
Précis de Pédologie.
Mason et Cie, Paris.
- DUCHAUFOR, Ph.
1975
Manual de Edafología.
Ed. Toray-Masson. Barcelona, 476 pp.
- DUCHAUFOR, Ph.
1981
Manual de edafología.
Edit. Toray-Masson. Barcelona.
- DUCHAUFOR, Ph.; SOUCHIER, B.
1965
Pédologie.
Gand XXVIII (1), 46-59.
- DUMAS, B.
1977
Le levant espagnol. La genèse du relief.
Universidad de Paris-Val de Marne-Paris XII y C.N.R.S.
520 p.
- DUPUIS, T.; JAMBU, P. y DUPUIS, J.
1970
Sur les formes de liaisons entre le fer et les acides
fulviques de sols hidromorphes.
C.R. acad. sc., Paris, 270, p. 2264.
- EMBERGER, L.
1932
Sur une formule climatique et ses applications en
botanique.
La météorologie, 423-432.
- EMBERGER, L. Y COL.
1968
Code pour les relevés metodologiques de la végétation et
du milieu. Principes et transcription sur cartes
perforées.
Ed. C.N.R.S. Paris.
- ENDREDY, F.
1963
Estimation of free iron oxides in soils and clays by a
photolytic method.
Clay Miner. Bul., 29, 5, p. 209.

BIBLIOGRAFIA

ESWARAN, H.; DE CONICK, C.
1971
Pédologie, 21(2), 181-210.

FALLOU, F.A.
1982
Pedalogie oder allgemeine und besondere BodenKunde.
Dresden

FARMER, J.C.; PALMIERI
1975
The characterization of soil minerals by infrared spectroscopy in inorganic components.
Ed. Gieseking Vol.II New York.

FERNANDEZ ALES, R.; SANCHO ROYO, F.; TORRES MARTINEZ, A.
1987
Introducción al análisis multivariante.
Univ. de Sevilla.

FINE, P. & SINGER, N.J.
1989
Contribution of Ferrimagnetic Minerals to Oxalate and Dithionite extractable iron.
Soil Sc.Soc.Am.J. 53, pp.191-196.

FINE, P.; SINGER, N.J.; LAVEN, R. et al.
1989
Role of Pedogenesis in Distribution of Magnetic Susceptibility in Two California Chronosequences.
Geoderma, 44, pp.287-306.

FITZPATRICK, E.A.
1980
Soils. Their formation, classification and distribution.
Ed. Longman. London.

FLEISCHER, M. et al.
1975
Amer.Miner., 60, 485-486.

FORDHAM, A.W.
1990
Formation of trioctahedral illite from biotite in a soil profile over granite gneiss.
Clays and Clay Minerals, 38, 2, pp. 187-195

F.A.O.
1968
Guía para la descripción de perfiles de suelos.
Dir. Fom. Tierras y Aguas. Roma, 70p.

BIBLIOGRAFIA

GAC, J.Y.

1968

Les alterations de quelques roches cristallines des Vosges. Etude minéralogique et géochimique. Tes.3.cycle. Strasbourg. 77p.

GANDULLO, J.M.; SANCHEZ, O.; BLANCO, A.

1984

Un índice de drenaje calculado para España. Limitaciones al empleo de la fórmula de Hénin y Aubert. Actas I Con.Nac.Ciencia del Suelo. Madrid.p.1021.

GEDROIZ, K.

1929

Der absetzbierende boden Komplex und ide absorbierten BodenKationen als Grundlage der genetischen BodenKlassifikation Kolloichen. Beihefte., p.1.

GEZE, B.

1951

LXX Congrès de l'A.F.A.S. Túnez.

GILKES, R.J.; YOUNG, R.C. & QUIRK, J.P.

1972

The oxidation of octahedral iron in biotite. Clays & Clay min.,20,p.p.303-315.

GONZALEZ GARCIA, S.

1968

Anal. Edaf. y Agrob., 28

GRAHAM,R.C.; WEED,S.B.; BWEN,L.H.; BUOL,S.W.

1989

Weathering of iron-bearing minerals in soils and saprolite on the north Carolina blue ridge front: I. Sand-size primary minerals. Clays and Clay Minerals, 37,

GRIM, R.E.

1968

Clay mineralogy. McGraw-Hill. New York.

GUCKERT, A.

1973

Contribution a l'étude des polisacharides dans le sol et de leur role dans le mecanisme d'agrégation. Tes.Doc.Univ.Nancy I p.p.124.

GUILLET, B.; GURY, M.; SOUCHIER, B.

1975

Geoderma, 14 (3).

BIBLIOGRAFIA

HARMAN, H.H.

1980

Análisis factorial moderno.
Satlés. Madrid.

HARTGE, K.H.

1983

Bedem als Teile von Systemen.
Catena, vol 10, p.105-114

HARTMANN, F.

1952

Ferstekologie.
G. Dromme, Viena.

HENIN, S. y AUBERT, G.

1945

Relations entre le drainage, la température et l'évolution des sols.
C.R. Acad. Sc. Paris, 220, p. 30.

HENMI, T. et al.

1980

Geochim.Cosmochim.Acta,44,365-372.

HERBAUTS, J.

1981

Science du sol, 3, p.p. 187-212

HERBILLON, A.J.

1983

Apports des approches expérimentales à la connaissance des constituants minéraux du sol à organisation cristalline à courte distance.
Sci.du sol,2,p.153.

HERNANDO, V.; SANCHEZ, P.

1954

Estudio del pH en suelos de distintas características.
An.Edaf.y Fisiol.Veg.XIII,p.737.

HONE Y BORNE, D.B.

1951

The clay minerals in the Kemper Maris.
Clay min.Bul.1.p.p.150-157.

HUANG, P.M.; WANG, T.S.C.; WU, M.H.; HSU, N.W.

1977

Soil science, 123, 4, p.p. 213-219.

HUGUET DEL VILLAR, E.

1928

Geobotánica.
Ed. Labor. Barcelona.

BIBLIOGRAFIA

- ICOLE, M.
1973
Géochimie des alterations dans les nappes d'alluvions du Piémont occidental nord-pyrénéen.
Tesis doc.Univ.ParisIV.328p.
- IGLESIA, A. Y GALAN, E.
1975
Clays & Clay min., 23,109-113.
- JACKSON, M.L.
1959
Frequency distribution of clay minerals in major great soil groups as related to the factors of soil formation.
Clays & Clay min.,2,p.133.
- JACKSON, M.L.
1962
Soil Chemical Analysis. Constable et Co. Ltd., London.
- JACKSON, M.L.;SHERMAN, G.D.
1953
Chemical Wathering of minerals in soils.
Adv.in Agron.,5,p.219.
- JAMBU, P.; DUPUIS, T.; RIGHI, D.
1981
Migrations organominérales dans les sols tempérés.
Coloque interne C.N.R.S. Nancy p.p. 297-301.
- JENNY, H.
1941
Factors of soil formation.
McGraw-Hill, New York. 321p.
- JENNY, H.J.
1983
The Soil Resource. Origin and Behavior.
Ed. Springer-Verlag, Berlin, 377p.
- JEPSON, W.B. & ROWSE, J.B.
1975
The composition of kaolinite in electron microscope microprobe study.
Clays & Clay minerals, 23. p.p. 310-317.
- JONES, R.L. & BEAVERS, A.H.
1964
A technique for magnetic susceptibility determination of soil materials.
Soil Science soc.prof. p.p. 47-49.
- KAISER, H.F.
1968
Formulas for components scores.
Psych.,27,p.p.83-87.

BIBLIOGRAFIA

KALITZOVA, M.G. et al.

1981

Amorphous to crystalline state conversion in deposited silicon layers.

Physica status solidi, 63, 2, 743-749.

KALITZOVA, M.G.; SIMOV, S.B.; PANTCHEV, B.G.; et al.

1981

Amorphous crystalline state conversion in deposited silicon layers.

Physica, status solid, 63, 2. p.p. 742-749.

KARIM, Z.

1984

Characteristics of Ferrihydrites formed by oxidation of FeCl₂ solutions containing different amounts of silica. Clays and Clay Minerals, 32, pp. 181-184.

KARIM, Z.

1986

Formation of Ferrihydrite by inhibition of Green Rust Structures in the Presence of Silicon.

Soil Science Soc. of Am. J., pp 247-250.

KASSIN, G.; STOTT, D.E.; MARTIN, J.P.; HAYDER, K.

1982

Soil science american journal, 46, 2, p.p. 305-309.

KATO, E. & KANOAKA, S.

1978

Press Six Intern Clay Conference. Oxford.

KELLER, W.D.

1989

Scanning electron micrographs of clay minerals formed by weathering and other genetic processes.

Weathering, vol, I. Theophrastus pub., Atenas, pp.29-47.

KELLER, W.D.

1978

Classification of kaolins exemplified by their textures in scan electron micrographs.

Clays & Clay minerals, 26, 1. p.p. 1-20.

KELLER, W.D. & HAENNI, R.P.

1978

Effects of microsize mixtures of kaolin minerals on properties of kaolinites.

Clays & Clay minerals, 26, 6, p.p.384-396.

KEMP, R.A.

1985

The cause of redness in some buried and non-buried soils in eastern England.

Journal of Soil Science, 36, pp.329-334.

BIBLIOGRAFIA

KITTRICK, J.A. & HORE E.W.

1963

A procedure for the particle size separation of soils for X-ray diffraction analysis.

Soil Sci. 96, p.p.319-325.

KLINGE, H.

1957

Soil geographical studies of the soil formations on calcareous rocky south and south-east Spain.

Anal.Edaf.y Fisio.Veg., XVI, p.77.

KUBIENA, W.L.

1953

Claves sistemáticas de suelos. C.S.I.C., Madrid.

KUBIENA, W.L.

1953

The soil of Europe, illustrated diagnosis and systematic.

Ed.Th.Murby, Londres.

KUBIENA, W.L.

1970

Pedological features of soil geography.

Rutgers Univ. Press. USA.

KUZNICKI, F. y SKŁODOWSKI, P.

1978

Relationship between free iron and carbon of fulvic acids in sandy soils as a topological criterion.

Soils and Fertil XLI, Abst. 3652.

KUZVART, M. & NEUZIL, J.

1973

Proc.Inter.Clay.Conf. Madrid. División de Ciencias del C.S.I.C.

LAMOUREUX, M.

1967

Contributions à l'étude de la pédogenèse en sols rouges méditerranéens.

Science du Sol, 2, p.55.

LAMOUREUX, M.; LOYER, J.Y.; BOULEAU, A. y JANOT, Ch.

1977

Formes du fer des sols rouges et bruns ferriallitiques. Application de la spectrométrie Messbauer.

Pédologie vol XV, n 2, p. 199.

LAMOUREUX, M.; SEGALIN, P.

1969

Etude comparée des produits ferrugineux dans les sols rouges et bruns méditerranéens du Liban.

Science du sol, 1, p.63.

BIBLIOGRAFIA

LELONG, F.

1967

Nature et genèse des produits d'alteration des roches cristallines sous climat tropical humide.

Tes.doc.Univ.Nancy.188p.

LIPPMAN, F.

1954

Heidelb.Beitr.Mineral.Petrogr.,4,p.p.130-134.

MACKENZIE, R.C.

1970

Differential Thermal Analysis.

The Macaulay Institute for soil Research.

Aberdeen, Vol. 1, Londres y New York, p.4-5.

MACKENZIE, R.C.

1970

Differential thermal analysis, Vol.I.

Academic Press. London.

MARGALEF, R.

1974

Ecología.

Ed. Omega. Barcelona.

MARGALEF, R.

1978

Perspectivas de la teoría ecológica.

Ed. Blume, 110p.

MATSUSAKA, Y. & SHERMAN, J.D.

1961

Magnetism of iron oxides in hawaiian soils.

Soil Science, 91, p.p. 239-245

MATSUE, N. & WADA, K.

1989

Source minerals and formation of partially interlayered vermiculites in Dystrichrepts derived from tertiary sediments.

J.soil Sci. 40,pp.1-7.

MCKEAGE, J.A. & DAY, J.H.

1966

Dithionite and oxalate extractable Fe and Al as aids in differentiating various classes of soils.

Conf.J.Soil Sci., 46,13-22.

MENANTEAU, L.

1981

Les Marismas du Guadalquivir. Exemple de transformation d'un paysage alluvial au cours du Quaternaire récent.

Tes.Doc.Univ.Paris-Sorbona,2.p.252.

BIBLIOGRAFIA

MEHRA, O.P. and JACKSON, M.L.

1960

Iron oxide removal from soil and clay by dithionite-citrate System buffered with sodium bicarbonate. Clays and Clay Mineralogy, 7, 317-327.

MORTENSEN, J.L.

1963

Complexing of metals by soil organic matter. Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 27 (2), p. 179.

MUCKENHAUSEN, E.

1954

A tentative clasification scheme of the soil of Germany F.A.O. Meet. Subgr. Soil Classif. Gand.

MUCKENHAUSEN, E.

1963

Le Pseudogley. Science du Sol, 1, pp. 21.

MULLIN, C.

1977

Magnetic susceptibility of the soil and its significance in soil science a review. J. soil science, 28, 2.

MUNCH, J.C. & OTTOW, J.C.G.

1980

Preferentials reduction of amorfous to chrystaline iron oxids by bacterial activity. Soils Science, 129, 1. p.p. 15-21.

MUNSELL COLOR COMPANY, Inc. USA.

1954

Munsell soil color charts. Maryland (USA).

NEUZIL, J & KUZVART, M.

1975

Magnetic susceptibilities of kaolin in relation to each mineralogical composition. Pr.ofInter.Clay Conference. Ed.Wilmetter.Illinois. p.p.525-532.

NEWHAM, R.E.

1961

Mineral Mag. 32, pp.683-704.

NGUYEN KHA

1973

Recherches sur l'évolution des sols à texture argileuse en conditions tempérées et tropicales. Tesis Doc. Univ. Nancy I, 157 p.

BIBLIOGRAFIA

- NOEL, C.
1972
An. Univ. Louvain.
- NORRIS, J.M.
1970
Multivariated methods in the study of soils.
Soils and Fertil. XXXIII, p. 313.
- OADES, J.M.
1963
The nature and distribution of iron compounds in soils.
Soils and Fertil. XXVI, p. 69-80.
- OLLIER, C.D.
1975
Weathering.
Edit. Longman, London. 304 p.
- PACKET, H.
1969
Evolution geochimique des minéraux argileux dans les al-
térations et les sols des climats méditerranéens et
tropicaux saisons contrastées.
Mem. Serv. Carte Geol. Lorraine, 30.
- PALLMAN, H.
1947
Pédologie et Phytosociologie.
Cong.Int.Péd.Méditerr. Montpellier.
- PAPADAKIS, J.
1966
Climates of the world and their agricultural
potentialities.
Ed. por el autor, Buenos Aires.
- PANEQUE, G. Y OLMEDO, J.L.
1971
Contenido, distribución y formas de hierro en suelos de
Andalucía occidental.IV.Hierro y análisis mecánico del
suelo.
An.Edaf. y Agrob.,XXX,647.
- PANEQUE, G., CLEMENTE, L. Y GARCES, W.
1975
Rubefacción e hidromorfismo en suelos de terrazas del
Guadalquivir.I. Datos geomorfológicos, fisiográficos y
morfológicos.
An.Edaf. y Agrob. XXXV, 405.

BIBLIOGRAFIA

PASCUAL, J.

1978

Influencia del precalentamiento en la formación de complejos interlaminares de los silicatos del subgrupo del caolín.

Tesis de licenciatura.

PASCUAL, J.; PEREZ, J.L.; POYATO, J.; JUSTO, A.

1978

Effect of thermal pretreatment in the compounds intercalation formation in the silicates group of kaolin.

Pres. 6th. Inter. Clay. Conf. Oxford

PEDRO, G.; BERRIER, J.

1966

C.R. Acad. Scien. Paris 262D, 729.

PELLOUX, P.; DABIN, B.; FILLMAN, G. y GOMEZ, P.

1971

Méthode de détermination des cations changeables et de la capacité d'échange dans les sols.

ORSTOM Initiations Documentations Techniques, n 17, Paris.

PEREZ RODRIGUEZ, J.L.; PASCUAL, J.; JUSTO, A.; POYATO, J.

1981

Factores que condicionan la identificación de minerales del grupo del caolín mediante la formación de compuestos de intercalación.

Proc. V Jornadas cerámica y vidrio, Santiago

PEREZ RODRIGUEZ, J.L.; PASCUAL, J.; JUSTO, A.; POYATO, J.

1982

Influencia del tamaño de partículas y del tratamiento térmico en la intercalación de compuestos orgánicos sobre minerales del grupo del caolín.

Proc. I Reunión Iberoamericana.

PERKINS, H.F. y LAWRENCE, B.

1982

Sesquioxides segregation in plinthic and non-plinthic counterpart soils.

Soil Science, vol. 133 n5, p.314-318.

PETTIJOHM, F.J.

1970

Rocas sedimentarias.

Ed. Univ. Buenos Aires. 731 pag.

PINTA, M.

1971

Espectrométrie d'absorption atomique. Applications a l'analyse chimique.

ORSTOM, Mason et Cie, Paris.

BIBLIOGRAFIA

- POYATO, J.
1975
Tesis doctoral. Sevilla.
- PRASAD, B. & GHILDYAL, B.P.
1968
Magnetic susceptibility of lateritic soils and clays.
Jour.Soil Science.
- RANGE, K.J., RANGE, A. & WEISS, A.
1969
Proc.Inter.
- RAVICOVITCH
1958
Composition of colloids in the soils of
Ktavin 9.
- RAYNER, J.M.
1966
Classification of soils by numerical methods.
J. Soil Sci., 17, 1, p.79.
- RAZZAGHE-KARIMI, M.
1974
Evolution géochimique et mineralogiques des micas et
phyllosilicates en présence d'acides organiques.
Tes.Doc.Univ.ParisIV.96 p.
- REVEL, J.C.
1972
Recherche sur l'origine de la rubefaction des terres
rouges méditerranéennes.
Tes.Doc.104 p.
- RICH, C.I. y OBENSHAIN, S.S.
1956
Distribution of free iron oxide in four coastal plain
soils of Virginia.
C.R. VI Cong. Int. Sci. Sol, B, p. 477, Paris.
- ROBERT, M.
1970
Etude expérimentale de la désagrégation du granite et de
l'évolution des micas.
Tes.Doc.Univ.Paris.195 p.
- ROBERT, M.; VICENTE, M.A.
1977
C.R. Acad.Sci.Paris.284D,511-514.
- ROBICHET, O.
1957
Recherches sur les oxydes de fer et de manganèse des
sols.
Annales Agro.,4,p.p. 511-572.

BIBLIOGRAFIA

ROBINSON, G.W.

1949

Soils.

Ed. Thomas Murby. Londres.

ROOSE, E.J.

1970

Cah. ORSTOM, Sér.Pédologie, 8(4),469-482.

ROUSSEAU, J.M.

1978

Cuantitatives estimations of kaolinites in sediments by differentials infrared spectroscopy.

Clays & Clay Minerals, 26,3. p.p.202-208

RUSSELL, J.D.

1979

Clay Miner., 20, p.p.151-164.

RUSSELL, J.D.

1979

Infrared spectroscopy of ferrihydrite: Evidence for the presence of structural hydroxyl groups.

Clay minerals, 14, 109.

RUELLAN, J. M.

1966

Les sols isohumiques subropicaux au Maroc.

Conf. suelos Medit.,p.81,Madrid.

SANCHEZ CAMASANO Y GARCIA GONZALEZ.

1970

Anal. Edaf. y Agrob. 29, pp.631-655

SCHNITZER, M. y SKINNER, S.I.M.

1963

Organo-metallic interactions in soils: 3. Properties of iron and aluminium-organic matter complexes prepared in the laboratory and extracted from a soil.

Soil Sci.

SCHNITZER, M.; LOWE, L.E.; DORMOAT, J.F.; MARTEL

1981

A procedure for the characterization of soil organic materials.

Soil Scien., 61,p.p.517-519.

SCHOLLEMBERGER, C.S. and SIMON, R.M.

1945

Determination of exchangeable capacity and exchangeable bases in soil aminium acetaten methods.

Soil Sci. 59, 13.

BIBLIOGRAFIA

SCHWERTMANN Y TAYLOR

1972

The transformation of lepidocrocite to goethite.
Clays & Clay min., 20, p.p. 343-350.

SCHWERTMANN, U.; THALMANN, H.

1976

The influence of Fe(II), Si and pH on the formation of lepidocrocite and ferrihydrite during oxidation of aqueous FeCl₂ solution.
Clay Minerals, 11, pp. 189-199.

SCHWERTMANN, V. & TAYLOR, R.M.

1972

The in vitro transformation of soil lepidocrocite to goethite in Pseudogley & Gley: genesis and use of hydromorphic soils.
Pr.int.Soc.Soil Sci., Trans., Stuttgart, pp. 45-54.

SCHWERTMANN, U.; FISHER, W.R. y TAYLOR, R.M.

1974

New aspects of iron oxide formation in soils.
10th Int. Congr. of Soil Sci., Moscow, vol. VI, p.237-247.

SEGALEN, P.

1964

Le fer dans les sols.
ORSTOM, Paris.

SEGALEN, P.

1966

Alteration des minéraux primaires. Syntèse des minéraux secondaires au cours de la ferrallitization.
Pédologie, vol 4, p. 11.

SEGALEN, P.

1968

Note sur une méthode de dosage des produits amorphes des sols à hydroxydes.
ORSTOM Ser.Pedol.6.

SERVAT, E.

1966

Conf. Pédologie méditer. Madrid.406-411.

SHIROZU, H.

1958

X-ray patterns and cell dimensions of chlorites.
Miner.Jour., 2, pp. 209-223.

SOIL SURVEY STAFF

1960

Soil Classification. A comprehensive system. 7th. aprox.
U.S. Dept. Agriculture.

BIBLIOGRAFIA

SOIL SURVEY STAFF

1967

Soil Classification. A comprehensive system. 7th. aprox.
U.S. Dept. Agriculture.

SOIL SURVEY STAFF

1975

Soil Classification. A comprehensive system. 7th. aprox.
U.S. Dept. Agriculture.

SOIL SURVEY STAFF

1967

Supplement to soil classification system: (7th Aprox.)
U.S. Dept. Agriculture.

SOIL SURVEY STAFF

1985

Soil Taxonomy.
US.Gov.Print.Off. Washington D.C.

SOUCHIER, B.

1971

Evolution des sols sur roche cristalline a l'étage
montagnard (Vosges).
Tes.doc.Univ.Nancy I.134 p.p.

STEINFINK, K.H.

1958

Crystal structure of a monoclinic chlorite.
Acta cryst.,11, pp. 191-195.

STEPHEN & MACEWAN, D.M.C.

1951

Some chloritic minerals of unusual type.
Clay Miner.Bul. Vol.1, pp. 157-162.

STRAHLER, A.N.

1977

Geografía física.
Ed.Omega. Barcelona.

SUMMER, M.E.

1963

Effect of iron oxides on positive and negative changes
in clays and soils.
Clay Mineral.,5, pp. 218-226.

TAYLOR, R.M. et al.

1974

Maghemite in soils and its origin. Properties and
observations on soil maghemites.
Clay minerals.10,289.

BIBLIOGRAFIA

- THENG, B.K.G.; SCHARPENSEEL, H.W.
1975
Proc. Int. Clay Conference.
appl.pub.lim.Willmete, Illinois. p.p. 643-653.
- THOREZ, J.
1989
Between the crystal and the solutions.
Weathering, Vol. I, Ed. Theophrastus Pub., pp 49.
- THORNTWAITE, W.C.
1943
An approach toward a rational classification of climate.
Geogr. Rev., 38, 55 p.
- TIAN-REN, YU
1982
Physicomechanical Equilibria of Redox Systems in Paddy
Soils.
Soil Science, vol. 135, n 1.
- TORRENT, J. & CABEDO, A.
1986
Sources of iron oxides in reddish brown soils profiles
from calcarenites in southern Spain.
Geoderma-37, pp. 57-66.
- TORRENT, J.; SCHWERTMAN; FECHTER, H.; ALFEREZ, F.
1983
Quantitative relationships between soil color and
hematite content.
Soil sci., 136, pp. 354-358.
- TOUTAIN, F.
1974
Etude écologique de l'humification dans les hêtres
acidiphiles.
Tes.doc.univ.Nancy I.p.p.180.
- TOWE, K.M. & BRADLEY, W.F.
1967
J.Colloid Interface Sci., 24, 384-392.
- TRICART, J. Y MICHEL, P.
1965
Morphogenèse et pédogenèse. I Approche méthodologique:
Geomorphologie et pédologie.
Science du Sol, 1, pp. 69.
- VAN DER MAREL & BEUTELSPATCER
1976
Atlas of infrared spectroscopy of Clay minerals and
their admixtures.
Ed.Elsevier. Amsterdam.

BIBLIOGRAFIA

VIZIER, J.F.

1978

Etude de la dynamique du fer dans des sols évoluant sous l'effet d'un excès d'eau. Etude expérimentale sur des sols de rizières de Madagascar.

Cah. ORSTOM. Ser. Pédologie, vol. XVI, 1, pp. 23-41

YAALON, D.

1954

Calcareous soils of Israel.

Jour. Expl. V4, N 3-4.

YAALON, D.

1971

Paleopedology. Origin, nature and dating of paleosols. The Hebrew Univ. Jerusalem.

ZEN, E.A. Y ALBEE, A.L.

1964

Coexistent muscovite and paragonite in pelitic schists.

Amer. Mineral. 49, pp. 904-925.

ZVYAGIN, B.B.

1960

Kristallografiya, p.p. 40-50.

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Reunido el Tribunal integrado por los abajo firmantes en el día de la fecha, para juzgar la Tesis Doctoral de D. Dña. Asunción Corp.

titulada Estudio del proceso de imbricación molecular en el E. coli.

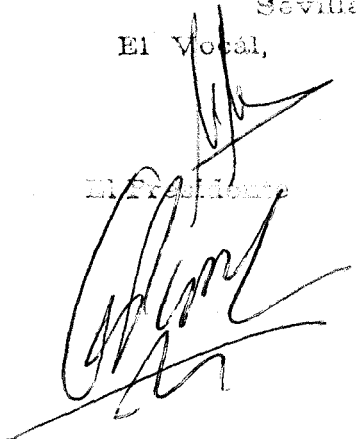
acordó otorgarle la calificación de APB cum laude

Sevilla, 8 de octubre 1950

El Vocal,

El Vocal,

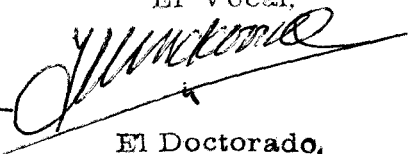
El Vocal,


El Presidente

P. S. G. G. G.

El Secretario,

W. S. S.



El Doctorado,

